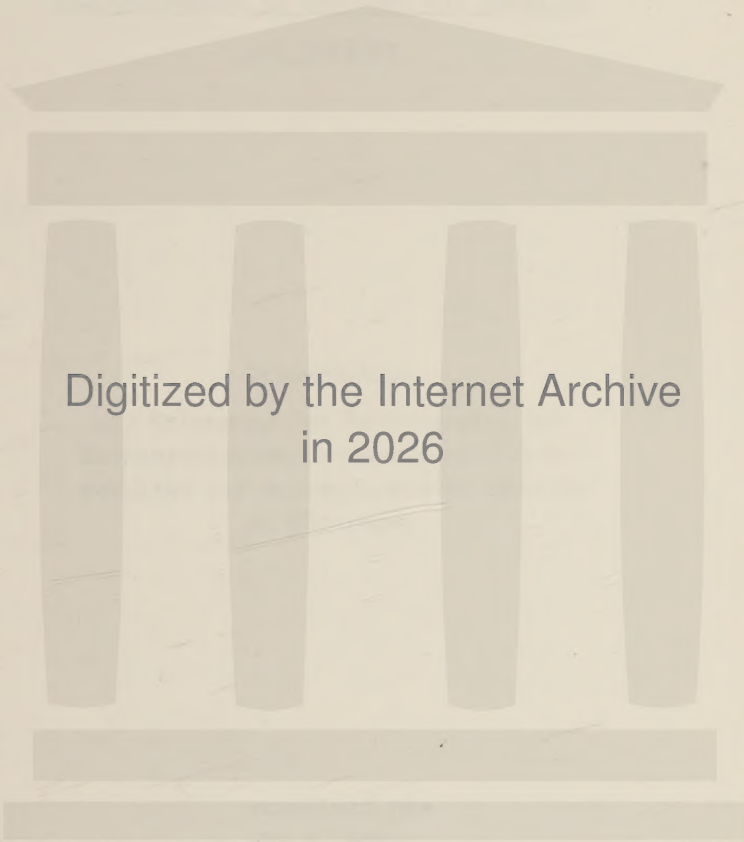
SPURENELEMENTE IN BIOTITEN AUS GRANITEN UND GNEISEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg-August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von
Udo K. Haack
aus München

Göttingen 1968


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0022

Spurenelemente in Biotiten aus Graniten und Gneisen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg-August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von
Udo K. Haack
aus München

Göttingen 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr.K.H.Wedepohl

Korreferent: Professor Dr.H.G.F.Winkler

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.68

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.1. Einleitung und Problemstellung 1

1.2. Grundlagen 3

1.3. Analysenverfahren 8
1.3.1. Optische Emissionsspektralanalyse 8
1.3.2. Röntgenfluoreszenzanalyse 12
1.3.2.1. Fe, Mn, Zn 12
1.3.2.2. Cl 14

1.4. Die Gewinnung und Aufbereitung der Proben 16

1.5. Probenliste 19

1.6. Herkunft der Proben 26

2.1. Analysenergebnisse 27

2.2. Erläuterung und Diskussion der Analysenergebnisse 35
2.2.1. Unterschiede zwischen Biotiten aus Graniten ohne, mit wenig und mit viel Muskovit 35
2.2.2. Unterschiede zwischen den Biotiten der Granite und Gneise 39
2.2.3. Korrelationen der Elemente in den Biotiten 41
2.2.4. Die in den Biotiten gebundenen Mengen an Spurenelementen 57
2.2.5. Korrelation der Elemente im Biotit und im Gestein 62
2.2.6. Zusammenhang zwischen Biotitgehalt eines Gesteines und Spurenelementführung des Biotites 66
2.2.7. Deutung der Untersuchungsbefunde: Naturbeobachtungen und ihre Anwendung auf die Untersuchungsbefunde 79
2.2.8. Spurenelemente im Biotit von Graniten und Lagerstätten 86

Seite

2.2.9. Cl im Biotit und in Lösungseinschlüssen 94

3. Zusammenfassung 99

Literaturverzeichnis 102

Verzeichnis der Tabellen

Seite

Tab. 1: Konzentrationen an Fe (Gesamteisen als Fe_2O_3), MnO, Zn, Cl, Sn, Ni, Co, Cr, Cu, V, Mo, Pb in Biotiten 28-30

Tab. 2: Arithmetische Mittel und Schwankungsbereich der Elementgehalte in den Biotiten . 31-32

Tab. 3: Häufigkeit einiger Elemente in Graniten, Granodioriten (Ca-reichen Graniten), Tonschiefern und Grauwacken und Konzentrationen in Biotiten aus Graniten und Gneisen . 33

Tab. 4: Korrelationskoeffizienten für Elementpaare in Biotiten aus Graniten ohne Muskovit 43

Tab. 5: Korrelationskoeffizienten für Elementpaare in Biotiten aus Gneisen 44

Tab. 6: Zusammenstellung der Elementpaare nach Korrelationsgrad 45-46

Tab. 7: Regressionsgleichungen für miteinander korrelierte Elementpaare in Biotiten aus Graniten und Gneisen 47-48

Tab. 8: Elemente, die sich kovariant verhalten in den Biotiten aus Graniten und Gneisen, nur in denen aus Graniten und nur in denen aus Gneisen 50

Tab. 9: An Biotit gebundene Mengen Fe, Cl, Sn, Ni, Co, Cr, V, Zn, Mo 67-68

Tab.10: Zusammenhang zwischen Gesamtkonzentration x eines im Biotit gebundenen Elements, seiner Konzentration z im Biotit und der Biotitführung eines Gesteines 71

Seite

Tab.11a: Biotitgehalt und Spurenelementführung der Granite der Snowy Mountains Area, Australien, nach P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) 73

Tab.11b: Biotitgehalt von Gneisen und Spurenelementführung der Biotite nach J.C. HUNZIKER (1966) 74

Tab. 12: Cl-Gehalte der Einschlußlösungen im Biotit und der Biotite, sowie Verteilungskoeffizienten k des Cl zwischen Biotit und Lösung 96

Verzeichnis der graphischen Darstellungen

Seite

Fig. 1: Häufigkeit der Konzentrationen an Co, V, Cr, Cl, Cu, Sn, Zn, Ni in den Biotiten aus Graniten und Gneisen 34

Fig. 2: Die Gehalte an Sn, Zn, V, Cr, Co, Ni in Biotiten in Abhängigkeit von deren Fe-Gehalt (Gesamteisen als Fe_2O_3) 53

Fig. 3: Die Gehalte an Ni, Co, Cr, V, Zn in Biotiten in Abhängigkeit von deren MnO-Gehalt 54

Fig. 4: Die Gehalte an Ni, Co, Cr, V, Sn in Biotiten in Abhängigkeit von deren Zn-Gehalt 55

Fig. 5: Die gegenseitige Abhängigkeit der Elementpaare V-Cr, V-Ni, Co-Ni, Cr-Ni, Co-Cr, Co-V in Biotiten 56

Fig. 6: Häufigkeit der an Biotit gebundenen Gesamtmenge an Ni, V, Cu, Sn, Zn, Mo, Co, Cl, Cr und Häufigkeit dieser Elemente in Graniten nach verschiedenen Autoren . 60

Fig. 7: Biotitgehalt in Graniten 61

Fig. 8: Im Biotit gebundene Gesamtmenge Ni, Co, Cr, V und Zn in Abhängigkeit von der Gesamtmenge Fe (als Fe_2O_3) 64

Fig. 9: Der Fe-Gehalt (als Fe_2O_3) in Biotiten in Abhängigkeit von deren Anteil am Gestein 65

Fig.10: Im Biotit gebundene Mengen Ni, Co, V, Cr in Abhängigkeit vom Biotitanteil des Gesteines 75

Seite

Fig.11: Im Biotit gebundene Mengen Sn, Zn, Cl, Cu in Abhängigkeit vom Biotitanteil des Gesteines 76

Fig.12: Abhängigkeit der Konzentration an Ni, Co, Cr, V, Zn, Sn, Cl im Biotit vom Biotitgehalt des Gesteines 77a

1.1. Einleitung und Problemstellung

In der oberen kontinentalen Erdkruste sind die granitischen Gesteine - Granite und Granodiorite - am häufigsten. Sie nehmen zusammen ungefähr 80 Vol.-% der Eruptivgesteine ein (K.H.WEDEPOHL, 1967a).

Bei allen petrographischen Untersuchungen und Experimenten zu ihrer Genese müssen natürlich ihre Hauptkomponenten im Vordergrund stehen, aus denen sich die drei wichtigsten Mineralgruppen der Feldspäte, des Quarzes und der Glimmer aufbauen. Die Anteile an Feldspäten und Quarz bestimmen auch weitgehend die Schmelzeigenschaften u.s.w. eines granitischen Magmas. Der Anteil der Glimmer ist für das Verhalten einer granitischen Schmelze recht unerheblich (H.v.PLATEN, 1965).

Außer den Hauptkomponenten enthalten die granitischen Gesteine noch eine Anzahl Nebenbestandteile. Erst durch ihre Kenntnis ist ein Granit vollständig zu charakterisieren. Zahlreiche dieser Nebenbestandteile oder Spurenelemente werden in den Glimmern, und hier besonders in den Biotiten fixiert. Die Biotite besitzen also für den Stoffhaushalt der Granite u.a. an technisch wichtigen Metallen, besondere Bedeutung. Da die hochmetamorphen Gneise Vorstufe und Ausgangsmaterial für zahlreiche Granite sind, wurden ihre Biotite mit in die Untersuchung einbezogen.

Bisher gibt es noch nicht genügend Analysen, um zu

entscheiden, welche geochemischen Aussagen die Kenntnis der Nebenbestandteile eines Granites erlaubt. Besonders erwünscht sind Aussagen über den stofflichen Ursprung und den Werdegang der granitischen Gesteine. Eine besonders umfangreiche Literatur beschäftigt sich mit der Verteilung der Spurenelemente in den Graniten als Grundlage für die geochemische Prospektion.

Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag zur Klärung der obengenannten Fragen sein.

1.2. Grundlagen

1.2.1. Der Biotit

Der Biotit $K_2(Mg,Fe^{2+})_{6-4}(Fe^{3+},Al,Ti)_{0-2}(Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20})(OH,F,Cl)_4$ ist ein sogenannter trioktaedrischer Glimmer von sehr variabler Zusammensetzung, die durch die obige Formel nur sehr unvollkommen wiedergegeben wird. Dieser Glimmer wird zu den mafischen Mineralen gerechnet. Er kommt in metamorphen wie in magmatischen Gesteinen vor und ändert seine Zusammensetzung je nach Druck- und Temperaturbereich, chemischem Bestand des Gesamtgesteins und der Paragenese. In Graniten bildet er, abgesehen von Akzessorien, meist den einzigen dunklen Gemengteil.

Die Menge Biotit in einem Gestein ist natürlich nicht nur eine Funktion von Druck und Temperatur, sondern in erster Linie von dem Gehalt des Systems an den den Biotit aufbauenden Bestandteilen K_2O,MgO,FeO,$Al_2O_3$$SiO_2$ und H_2O. In gleicher Weise wird der Gehalt an Spurenelementen des jeweiligen Gesteines in der Spurenelementführung des Biotits wiedergespiegelt.

Die Zusammensetzung der dunklen Minerale mit Oktaederpositionen im Gitter schwankt erheblich. Das geht darauf zurück, daß sich in den Oktaederpositionen zahlreiche Haupt- und Nebenelemente besonders leicht gegenseitig vertreten können. Diese Minerale, zu denen auch der Biotit zählt, nehmen bevorzugt alle die Nebenelemente in ihr Gitter auf, die wegen zu geringer Konzentration,

wegen des Fehlens von Anionen oder wegen ungeeigneter physikalisch-chemischer Bedingungen keine eigenen Minerale bilden können. Der Biotit reichert dabei zahlreiche Elemente um mehr als das Zehnfache gegenüber dem Gesamtgestein an. Häufig ist sogar der Gesamtgehalt eines Granites an einem Element fast ausschließlich im Biotit gebunden (z.B. Ni, Co, Cr, V). Dieses Mineral ist also für den Stoffhaushalt eines Gesteinskörpers hinsichtlich der weniger häufigen Elemente, gerade auch was technisch wichtige Metalle angeht, von ausschlaggebender Bedeutung.

1.2.2. Vorkommen der einzelnen Spurenelemente im Granit

Das Cl kommt in Quarz und Feldspat nicht im Gitter, sondern in Flüssigkeitseinschlüssen vor. Der Biotit enthält 60–70 % des Cl der Granite, das er in die OH-Positionen seines Gitters einbaut. Nur unwesentliche Mengen Cl können durch Wasser herausgelöst werden, befinden sich also wahrscheinlich in Flüssigkeitseinschlüssen (W.BEHNE, 1953).

Das Zn zeichnet sich in den meisten seiner Minerale durch homöopolar bedingte Viererkoordination aus, obwohl es nach dem Verhältnis Kation : Anion (0,63 bei Verbindungen mit Sauerstoff, 0,48 bei solchen mit Schwefel) in Sechserkoordination auftreten sollte (H.NEUMANN, 1949). In Oktaederpositionen kann Zn^{2+} (0,74 Å)* für Fe^{2+}

*Ionenradien nach L.H.AHRENS (1952)

(0,74 Å) und Mg^{2+} (0,66 Å) eintreten, wenn OH-Liganden vorhanden sind wie im Biotit; Feldspäte, Quarz und Muskovit enthalten wegen der fehlenden günstigen Gitterpositionen meist Zn-Konzentrationen unter 10 ppm (K.H.WEDEPOHL, 1953).

Das Sn gilt als Element, welches zusammen mit den leichtflüchtigen Bestandteilen eines Magmas - insbesondere Fluor - vorkommt und sich in den Endkristallisaten anreichert. Es kann als Sn^{2+} (0,93 Å) für Fe^{2+} (0,74 Å) und besonders als Sn^{4+} (0,71 Å) für Fe^{3+} (0,64 Å) in das Kristallgitter eintreten.* Auch für Ti^{4+} (0,68 Å) kann Sn^{4+} eingebaut werden. In Biotiten wächst sein Anteil mit steigendem Eisengehalt (V.L.BARSUKOV und N.A.DURASOVA, 1966). In Muskoviten und Kalifeldspäten aus südafrikanischen Graniten fanden P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) nur 6 ppm bzw. 2,7 ppm Sn. Nach H.BORCHERT und J.DYBEK (1959) und H.HELLWEGE (1956) enthalten Feldspäte im allgemeinen weit weniger als 10 ppm Sn, während Quarz Sn-frei ist.

Ni und Co schließen sich entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem in ihrem geochemischen Verhalten an das Eisen an, sind also in granitischen Gesteinen im wesentlichen in Biotit, Hornblende und Magnetit zu finden. Die Ionenradien von Ni (0,69 Å) und Co^{2+} (0,72 Å) sind sehr ähnlich dem Ionenradius des Fe^{2+} (0,74 Å); möglich erscheint auch ein Ersatz von Mg^{2+} (0,66 Å) und Fe^{3+} (0,64 Å) (R.S.YOUNG, 1961). In Muskoviten aus Zweiglimmergneisen fan-

*Ionenradien nach L.H.AHRENS (1952)

den M.H.CARR und K.K.TUREKIAN (1961) nur 4-9 ppm Co. P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) stellten in Muskoviten aus südafrikanischen Graniten 5 ppm Co und 4 ppm Ni fest; Feldspäte waren frei von Ni und Co.

V^{3+} (0,74 Å) und Cr^{3+} (0,64 Å) können für Fe^{3+} (0,64 Å) in die Oktaederplätze der Biotite eingebaut werden. Sie können auch das $_{Al}VI$ in den dioktaedrischen Glimmern vertreten, ja sogar eigene Vanadium- und Chromglimmer bilden (Roscoelit und Fuchsit). Infolgedessen ist es nicht verwunderlich, daß in Muskovit etwa gleich hohe oder sogar höhere Gehalte an diesen beiden Elementen gefunden werden wie im assoziierten Biotit. J.C.HUNZIKER (1966) fand in den von ihm untersuchten Muskoviten aus Zweiglimmergneisen im Mittel 100 ppm V und 90 ppm Cr, in den Biotiten 180 ppm V und 65 ppm Cr. Muskovite aus südafrikanischen Graniten, die von P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) beschrieben werden, sind demgegenüber mit 10 ppm V und 5 ppm Cr ausgesprochen arm an diesen Elementen; in Kalifeldspäten fanden sie kein V und Cr.

Pb^{2+} (1,20 Å) folgt geochemisch in erster Linie dem K^+ (1,33 Å) und in geringerem Umfange dem Na^+ (0,97 Å). Es kann deshalb nicht zu Pb-Konzentrationen im Biotit kommen. K.H.WEDEPOHL (1961) gibt als Mittel für Kalifeldspat 27 ppm, für Plagioklas 10 ppm, für Biotit 29 ppm und für Muskovit 25 ppm Pb an.

Cu kommt in den Gesteinen hauptsächlich als Sulfid vor (P.RAMDOHR, 1940; W.H.NEWHOUSE, 1936). Trotzdem finden

sich auch in den Silikaten und besonders wieder im Biotit merkliche Konzentrationen, wo es das Fe^{3+} ersetzen kann. P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) fanden für südafrikanische Granite, daß die Kalifeldspäte 2.3 ppm, die Biotite 14 ppm und die Muskovite 10 ppm Cu enthielten (evtl. auch dort in Sulfidverwachsungen?).

Ebenso wie das Cu folgt das Mo nicht wie die anderen besprochenen Elemente einem oder wenigen der Hauptelemente, sondern wird überall angetroffen. Seine höchsten Anreicherungen erfährt es in Magnetit und Titanmineralen (nach A.V.RABINOVICH et al., 1958 erreichen die Mo-Konzentrationen im Titanit 400 ppm). Das Mo konzentriert sich aber auch im Biotit, wo es Fe^{3+}, aber auch Ti, Al und wahrscheinlich auch Si substituieren kann (P.K.KURODA und E.B.SANDELL, 1954).

1.3. Die Analysenverfahren

1.3.1. Optische Emissionsspektralanalyse

Die Elemente Ni, Co, Cr, V, Sn, Cu, Mo und Pb wurden mit Hilfe der Emissionsspektralanalyse bestimmt. Zur Verfügung stand ein 3,4 m Jarrel-Ash Spektrograph mit Plangitter in Ebertaufstellung.

20 mg des Probengutes wurden mit 10 mg spektralreinen Kohlepulvers vermischt und unter leichtem Druck in die Kohleelektrode gedrückt. Diese besaß die Maße: Länge 30 mm, Durchmesser 6 mm, Durchmesser der Bohrung 4,2 mm, Tiefe der Bohrung 4 mm. Die Anregung erfolgte anodisch mit 8,5 A im Gleichstromdauerbogen, der durch eine Zylinderlinse direkt auf den Spalt abgebildet wurde. Die Spaltbreite betrug 10 µ, die Spalthöhe 3 mm. Zur Registrierung wurden Ilford-N40-Platten verwendet, die 3 Min. in Agfa-Metol-Hydrochinon-Entwickler bei 18-20°C unter dauerndem Schwenken entwickelt wurden. Auf jede Platte wurde mit Hilfe eines vor dem Spalt rotierenden Sektors ein gestuftes Fe-Spektrum (3 A, 2,5 Min.) aufgenommen. Die Linien wurden auf dem Zeiss-Schnellphotometer (VEB Zeiss, Jena) photometriert.

Zur quantitativen Spurenanalyse benötigt man einen Standard. Als besonders günstig hat sich eingebürgert, mit inneren Standards zu arbeiten. Wenn man jedoch nur eine geringe Probenmenge besitzt, so begeht man beim Einmischen des Standards relativ große Wägefehler. Wenn das Probengut sich außerdem aus Glimmern zusammensetzt, so

besteht die zusätzliche Schwierigkeit, den Standard völlig gleichmäßig einzubringen. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, ein Element zu benutzen, das schon in der Probe enthalten ist und die geforderten Eigenschaften eines Standards erfüllt: nämlich einigermaßen ähnliches Verdampfungsverhalten wie das zu untersuchende Element und ähnliche Anregungspotentiale der zu vergleichenden Linien. Außerdem muß die Konzentration dieses Standardelementes schon bekannt oder einfach und genau zu bestimmen sein. Im Falle der Glimmer entspricht das Fe weitgehend den geforderten Bedingungen. Es wurde daher als variabler innerer Standard benutzt. Das bedeutet, daß man die Intensitätsverhältnisse der Linien des unbekannten und des Standardelementes gegen die Verhältnisse aus dem Gehalt an dem unbekannten Element und der Konzentration des Standardelementes eicht. Aus der Eichkurve liest man dann einen Verhältniswert ab, den man noch mit dem Eisengehalt der jeweiligen Probe multiplizieren muß, um die gesuchte Elementkonzentration zu erhalten. Für die Pb-Bestimmung ist Fe als innerer Standard vollkommen ungeeignet, da das Fe erst zu verdampfen beginnt, wenn das Pb schon abdestilliert ist. Deshalb wurde zur Spektralkohle Bi als innerer Standard für Pb gemischt. Diese Art, den Standard einzubringen, kann für bestimmte Elemente systematische Fehler verursachen und wurde deshalb auch nur für dieses Element angewendet, da keine andere Möglichkeit bestand.

Die Schwärzungen der Linien wurden mittels Schwärzungs-

kurven in Intensitäten umgerechnet. Diese Kurven wurden für jeden Spektralbereich neu bestimmt, denn ihre Neigungen ändern sich mit der Wellenlänge. Da in einem Arbeitsgang mehrere Elemente bestimmt werden sollten, mußte ein Kompromiß geschlossen werden: Es war nicht möglich, für jedes Element den optimalen Zeitraum für die Belichtung der Platte zu wählen. In Versuchen mit Fahrspektrogrammen erwies sich eine Dreiteilung der Abbrennzeit als günstiger Mittelweg: 0 - 30 Sec. für Pb, Sn, Cu, Cr, Ni; 30 - 90 Sec. für Co, V und die geringen Ni-Konzentrationen; 120 - 180 Sec. für Mo. Die Platte wurde jeweils nach den genannten Zeiträumen weitertransportiert. Alle Bestimmungen sind Doppel- oder Mehrfachbestimmungen. Manche Biotite neigten dazu, beim Abbrennen die Substanz aus dem Anodenkrater auszuwerfen. Solche Analysen wurden wiederholt. Es ließ sich aber nicht immer vermeiden, solche Analysen dennoch zu verwenden, da bessere Aufnahmen nicht gelangen. Man kann zwar die Biotite glühen, um sie von den treibenden Substanzen zu befreien. Diese Behandlung verbot sich aber, da es sich zeigte, daß die Biotite nach dem Glühen auch vollkommen frei von Mo waren (MoF_6 z.B. sublimiert bei 35°C). Versuche mit einer Schöntag-Küvette und verschiedenen Gasen (O_2, CO_2, Ar) brachten keine wesentliche Verbesserung der Aufnahmen.

Leider standen für die Anfertigung der Eichkurven außer dem Mica-Fe des C.N.R.P.G. in Nancy keine Standards zur Verfügung. Desnalb wurde an Biotiten verschiedenen Eisen-

gehaltes mit der Methode der bekannten Zugaben gearbeitet, um Eichserien für Co, Cr, Ni, V, Sn, Mo und Pb zu erhalten. Versuche, in denen die genannten Elemente zusammen mit Fe_2O_3 in feingemahlenen Kalifeldspat eingemischt wurden, brachten keine befriedigend mit dem Standard übereinstimmenden Ergebnisse.

Verwendet wurden folgende Linienpaare:

Ni 3414,7 Å/Fe 3415,5 Å (0 - 30 Sec.)
Ni 3414,7 Å/Fe 3401,5 Å (30 - 90 Sec.)
Co 3452,2 Å/Fe 3453,5 Å (30 - 90 Sec.)
Cr 4344,5 Å/Fe 4369,7 Å (0 - 30 Sec.) bei Cr-Gehalten unter 100 ppm.
Cu 3274 Å/Fe 3286,7 Å (0 - 30 Sec.)
Sn 3175 Å/Fe 3401,5 Å (0 - 30 Sec.)
V 3183,9 Å/Fe 3401,5 Å (30 - 90 Sec.)
Mo 3170,3 Å/Fe 3171,3 Å (120-180 Sec.)
Pb 2833,0 Å/Bi 2897,9 Å (0 - 30 Sec.)

Die einfache relative Standardabweichung betrug bei

Ni ± 6 %
Co ± 11 %
Cr ± 16 %
Cu ± 27 %
Sn ± 13 %
V ± 14 %
Mo ± 12 %
Pb ± 21 %

1.3.2. Röntgenfluoreszenzanalyse

1.3.2.1. Fe, Mn, Zn

Diese drei Elemente wurden mit der Gleichspannungsapparatur Müller-Mikro 111 und einem Philips-Vakuumspektrometer bestimmt. Zur Anregung wurde eine W-Röhre benutzt, die mit 50 kV und 20 mA betrieben wurde. Der Kristall war LiF, der Zähler ein Szintillationszähler. Die Proben wurden in Halter gegeben, die mit Mylarfolie als Träger bespannt waren, und angedrückt.

Die Versuche, die quantitativen Bestimmungen mit As als innerem Standard auszuführen schlugen fehl; die Reproduzierbarkeit befriedigte nicht. Der Grund hierfür liegt in der schon erwähnten Schwierigkeit, einen Standard wirklich homogen unter das Probengut zu mischen, da es sich hier um blättchenförmige Minerale handelt.

Es erwies sich als günstiger, die Messungen auf eine Linie der Wolframröhre zu beziehen. Dabei handelt es sich nicht um eine Fluoreszenzstrahlung, sondern um Streustrahlung, die aber in ihrer Intensität die Schwankungen der Anregungsbedingungen streng wiedergibt und damit die Hauptbedingung für einen inneren Standard erfüllt. Die Intensität der Streustrahlung hängt aber von der Zusammensetzung des streuenden Mediums ab. Deshalb kann dieses Verfahren nur angewendet werden, wenn die zu untersuchenden Materialien in ihren Hauptbestandteilen nicht allzu stark voneinander differieren. Versuchsserien an Bio-

titen, deren Fe- und Mn-Gehalte naßchemisch von Frl. Krieter (Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Göttingen) bestimmt worden waren, und an Standardbasalten mit bekanntem Fe-Gehalt bestätigten die Anwendbarkeit der Methode. Für die Biotite und Basalte ergaben sich Eichkurven, die einander parallel lagen. Es wurde angenommen, daß die gleichen Überlegungen analog auf die Analyse der Zn-Gehalte angewendet werden können.

Verwendet wurden die Linienpaare

Fe Kβ und W Lα

Mn Kα und W Lα

Zn Kα und W Lα

Die Intensitätsverhältnisse dieser Linien wurden gegen die Konzentrationen geeicht und mit dem Standard Mica-Fe des C.N.R.P.G. in Nancy und mit dem vom geochemischen Laboratorium des Mineralogisch-Petrologischen Instituts der Universität Basel zur Verfügung gestellten Standard-Biotit überprüft. Für Zn stand als Standard nur der ersterwähnte Mica-Fe zur Verfügung. Um eine Eichserie zu erhalten, wurde dieser Biotit sowohl mit Quarz als auch dem Standard W-1 verdünnt und mit einem Biotit aus einem Pegmatit bei Bodenmais vermischt, dessen Zn-Gehalt mit der Methode der bekannten Zugaben ermittelt worden war.

Die einfache relative Standardabweichung betrug bei

Fe $\pm$ 2 %

Mn $\pm$ 3 %

Zn $\pm$ 2 %

1.3.2.2. Cl

Das Cl ist ein leichtes Element und muß deshalb mit langwelliger Strahlung angeregt werden. Da Luft Cl Kα-Strahlung stark absorbiert, muß die Meßapparatur evakuiert werden. Benutzt wurde wieder ein Müller-Mikro 111, dieses Mal aber mit einer Cr-Röhre, die mit 50 kV und 20 mA betrieben wurde. Gemessen wurde mit dem Philips-Vakuumspektrographen, Pentaerythritkristall und Durchflußzähler. Da zum Pressen von Tabletten nicht genügend Material zur Verfügung stand, wurde das Probengut wieder in mit Mylar-Folie bespannte Halter gegeben und angedrückt.

Es war außerdem nötig, die Cl Kα-Strahlung zu diskriminieren, da die relativ schwache Cl-Linie von der Cr Kα - Linie 2. Ordnung fast überdeckt wird.

Auch für Cl standen keine Standards zur Verfügung. Deshalb wurde wieder in einem Biotit die Cl-Konzentration durch die Zugabe bekannter Mengen Cl (als NaCl) ermittelt. Außerdem wurden einige Cl-Werte zum Vergleich herangezogen, die C.SAVELLI an einigen Laven des Vesuv bestimmt hatte.

Zur Analyse des Cl wurde ein äußerer Standard verwendet: Die Reihenfolge der Messung war immer Standard-Probe-Standard etc. Geeicht wurde das Verhältnis der Impulszahl/sec Cl Kα und der gemittelten Impulszahl/sec der Standardlinie gegen die Cl-Konzentration. Dieser Aufwand war notwendig, da die Diskriminierung in Abhängigkeit von der Änderung der Raumtemperatur eine mehr oder minder deutliche Drift aufwies.

Die einfache relative Standardabweichung der Messungen betrug ± 7 % für Cl-Werte über 1000 ppm; für geringere Cl-Gehalte war sie nur ± 18 %.

1.4. Die Gewinnung und Aufbereitung der Proben

Die Proben Nr. 2-151 wurden von der Bundesanstalt für Bodenforschung in Hannover nach einem von G.MÜLLER (1966) mitgeteilten Schema aufbereitet: In Backenbrechern und Scheibenmühlen wurden ein bis mehrere Zentner des Gesteines zerkleinert und die Fraktionen 0,60 - 0,35 mm Ø sowie 0,35 - 0,20 mm Ø in einer Kastensiebmaschine abgetrennt. Auf einem Trockenschütteltisch wurde ein Glimmerkonzentrat gewonnen, das durch den Magnetscheider in die Mineralfraktionen Muskovit, Chlorit und Biotit zerlegt wurde. Der Biotit wurde unter Äthanol p.a. in einer mechanischen Reibschale gerieben, um Verunreinigungen wie Apatit und Zirkon aus ihm herauszubrechen. Mit einem Luftstrahlsieb wurden diese dann vom Biotit abgetrennt. Der so gewonnene Biotit wurde nunmehr noch einige Male durch den Magnetscheider gegeben, um ihn von beigemengtem Chlorit und evt. noch vorhandenen Verunreinigungen zu befreien. Dieses Biotitkonzentrat wurde nun noch mit der Präpariernadel unter dem Stereomikroskop von den letzten Beimengungen fremder Minerale gereinigt.

Die von mir selber aufbereiteten Proben Nr. 200 - 260 wurden in Anpassung an die benötigten geringeren Biotit-Mengen und die im Institut vorhandenen Aufbereitungsmaschinen auf eine etwas andere Weise verarbeitet: Einige kg des Gesteines wurden im Backenbrecher gebrochen und mit Achat-Kugelmühlen gemahlen. Die Fraktionen 0,20 - 0,35 mm Ø und

0,35 - 0,60 mm Ø mit V4A-Sieben gewonnen und anschließend die gröberen Fraktionen erneut gemahlen. Sofern die Fraktion 0,35 - 0,60 mm Ø genügend Material erbrachte, wurde nur sie weiterverarbeitet. Im Magnetscheider wurden die paramagnetischen Minerale abgetrennt. Dieses Vorkonzentrat enthielt zahlreiche Verwachsungen der Glimmer mit Feldspäten und Quarz. Auf dem Trockenschütteltisch nach H.FAUL und G.L.DAVIS (1959) gelang eine weitgehende Trennung zwischen Biotiten ohne und solchen mit Verwachsungen. Durch erneute Trennungen im Magnetscheider wurde versucht, den Biotit von jetzt noch beigemengtem Muskovit, Chlorit, Feldspatspaltblättchen und Quarz zu befreien. Um die im Biotit eingeschlossenen akzessorischen Minerale möglichst zu entfernen, wurden diese Präparate unter leichtem Druck in einer großen Achatreibschale gerieben und dann gesiebt. Der letzte Arbeitsgang bestand wieder darin, mit einer Präpariernadel unter dem Binokular nochmals Biotit von Chlorit und Glimmern mit Verwachsungen zu isolieren. Bei vielen Proben gelang es, nach einigen Stunden oder auch einigen Tagen 400 - 500 mg monomineralischen Biotit zu gewinnen. In einigen stärker hydrothermal beanspruchten Proben konnte aber nicht der gesamte Chlorit entfernt werden. Ebenso kann von keiner Probe, sei sie von der Bundesanstalt oder von mir aufbereitet, behauptet werden, sie sei gänzlich frei von Einschlüssen. Einige Proben waren so stark hydrothermal zersetzt, daß sich aus ihnen keine Biotitfraktion gewinnen ließ.

Für die Röntgenfluoreszenz- und die optische Emissionsspektralanalyse mußten die Biotite gemahlen werden. Am besten eignete sich hierfür ein zylinderischer Achattopf mit Achatkugeln, der in den Mixer-Mill eingespannt wurde. Der bei der Zerkleinerung wirksamste Effekt ist hier die vergrößerte Reibung der Kugel an der Wandung des Gefäßes. Auf diese Weise konnten 400 - 500 mg Biotit in 60 Min. gemahlen werden.

1.5. Probenliste

Proben-Nr.	Lokalität und Gesteinstyp
2	Porphyrischer Granit von Weißenstadt-Marktleuthen, Steinbruch Bibersberg bei Marktleuthen, Fichtelgebirge
4	Kösseine-Granit, Steinbruch Reul, Kleinwenden, Fichtelgebirge
5	Granit ("Fichtelgebirgskerngranit") des Waldsteinzuges, Steinbruch 3,5 km NW Weißenstadt an der Straße nach Sparneck.
17	Falkenberger Granit, Steinbruch bei Hohenwald, Oberpfälzer Wald
27	Oberviechtacher Granit, Steinbruch bei Obermurach, Oberpfälzer Wald
34	Hauzenberger Granit, Albrechtsbruch Nr.1 SE Waldkirchen, Passauer Wald
44	Mettener Granit, Steinbruch der Fa. Autler nördlich der Laufmühle, Vorderer Bayerischer Wald
46	"Zinngranit", Versuchsstollen im Rudolfstein, der zur Erkundung eines uranhöffigen Gebietes angefahren wurde, Fichtelgebirge
50	Schärdinger Granit, Steinbruch der Firma Kapsreiter am Bahnhof Allerding im südlichen Sauwald, Oberösterreich
52	Homogenisierter Gneis ("Perlgneis"), Steinbruch Kapfinger, Werk Ach am Schnürberg im Sauwald, Oberösterreich
53	Granit, Steinbruch am Eitzenberg bei Adlmanning im Sauwald, Oberösterreich

55 Freistädter Granodiorit (Kerntyp), Steinbruch der Fa. Steller am Steinböckhof N Lasberg, Oberösterreich

57 Randfazies des Freistädter Granodiorites, Steinbruch der Fa. Kapsreiter 5 km NE von St.Oswald im Steinwald, Oberösterreich

58 Altenberger Granit, Steinbruch 400 m hinter der Wirtschaft Löck an der Straße von Gallenkirchen nach Reichnau, Oberösterreich

59 Mauthausener Granit, Steinbruch der Schärdinger Granitindustrie AG (ehemals Dirnbacher Bruch) am westl. Ortsausgang von Gusen an der Straße von Linz nach Grein, Oberösterreich

60 Weinsberger Granit, Steinbruch Korninger, westliche Talseite des Naarntales, 600 m N der Schartmühle, Oberösterreich

61 Weinsberger Granit von Kollerschlag, Blöcke auf der Feldflur 500 m NW Kielesreith, 100 m südlich des Güterweges nach Kollerschlag, Oberösterreich

63 Mauthausener Granit, Steinbruch am Weichsberg SSE Aigen und Schlägel auf der Südseite des Tales der Großen Mühl, Oberösterreich

65 Sulzberg-Granit, aufgelassener Steinbruch an der linken Seite des Fahrweges von Schönleben zum Moldaublick, 5 km NE Ulrichsberg an der oberen Großen Mühl, südlicher Böhmerwald, Oberösterreich

72 Redwitzit, Steinbruch "Im Steinich" bei Röthenbach nördlich Arzberg, Fichtelgebirge

73 Redwitzit, NE-Hang des Wetterberges 250 m SE des Ortsausganges von Laub, Oberpfälzer Wald

74 Redwitzit, NE-Hang der Höhe 643 m ENE Lauterbach, Oberpfälzer Wald

123 Grobflaseriger, heller Biotitgneis mit Kalifeldspatporphyroblasten, Steinbruch bei Saltendorf, Oberpfälzer Wald

124 Granit vom Typ Oberviechtach, Steinbruch am Kulm bei Windpaißing, Oberpfälzer Wald

125 Leuchtenberger Granit, Steinbruch der Firma Otto Käs N Leuchtenberg, Oberpfälzer Wald

127 Flossenbürger Granit, aufgelassener Steinbruch unterhalb der Ruine Flossenbürg, Oberpfälzer Wald

128 Diatektischer Migmagranit, Straßenanschnitt am Wendeplatz der Pfreimd-Talsperre, Oberpfälzer Wald

129 Neunburger Granit, Steinbruch 300 m NE Eixendorf, östliche Talschulter des Schwarzachtales, Oberpfälzer Wald

131 Granit , aufgelassener Steinbruch zwischen Walderbach und Reichenbach, nördliche Straßenseite, Flur Teufelsbutzen, Bayerischer Wald

132 Metatektischer Granat-Biotit-Gneis, Halde am Stollenmundloch 150 m NW unterhalb des Mundloches des Barbara-Stollens bei Bodenmais, Böhmer Wald

135 Granitisch körniger Gneis ("Körnelgneis"), Steinbruch bei Refthal, Bayerischer Wald

137 Granit ("Kristallgranit I"), Steinbruch 300 m NE Unterlichtenwald, Bayerischer Wald

138 Metatektischer Bändergneis, aufgelassener Steinbruch 300 m NE Unterlichtenwald, Bayerischer Wald

139 Gneis ("Perlgneis"), Steinbruch an der Straße Iggenbach -Vilshofen, Bayerischer Wald

140 Migmatitgneis, Steinbruch bei Gerharding, Bayerischer Wald

141 Migmatitgneis, z.T. reliktischer Perlgneis, Steinbruch 500 m NW Wimhof, Bayerischer Wald

144 Grobkörniger Granit, Straßenanschnitt zwischen Zwiesel und Zwieselberg, Böhmer Wald

145 Cordieritführender Perlgneis, aufgelassener Steinbruch am Ruselabsatz, Bayerischer Wald

147 Dreisessel-Granit (Typ Eisgarn), Parkplatz an der Straße zum Dreisesselgipfel, Böhmer Wald

149 Saldenburger Granit, Steinbruch an der Einzendoblmühle E Eging, Bayerischer Wald

151 Saldenburger Granit, Steinbruch Kerber am Hohenberg (Bruch 44 TROLL's, 1964), Bayerischer Wald

200 Rastenberger Granit, Steinbruch 500 m E des Bahn-Haltepunktes Echsenbach, Niederösterreich

201 Flossenbürger Granit, aufgelassener Steinbruch unterhalb der Ruine Flossenbürg, Oberpfälzer Wald

203 Flossenbürger Granit, Bohrung Altenhammer der Braunkohlenindustrie AG, Wackersdorf, 57,05 - 60,00 m, (bearbeitet von G.FISCHER, 1964), Oberpfälzer Wald

204 dto., 186 m

205 dto., 186 m

206 Flossenbürger Granit, Bohrung Plattenberg, Oberpfälzer Wald

207 Bittescher Gneis, SE-Hang der Steinplatte, Steinbruch der Fa. Hattey, Wien, an der Straße Gonfitz-Horn, Niederösterreich

209 Eggenburger Granit, Steinbruch an der Straße Retz-Hartegg, Niederösterreich

210 Llano Red Granite, Texas Granite Corp. Quarry, Marble Falls, Texas

212 Dietektischer Gneis, Anschnitt an der Straße Oberried-Todtnau, 250 m hinter Oberried, Schwarzwald

213 Diatektischer Gneis, Anschnitt an der Straße Oberried-Todtnau, 1,5 km hinter Oberried, Schwarzwald

214 Anatektischer Gneis, Anschnitt an der neuen Straße Todtnauberg-Muggenbrunn, 1 km von der Wegegabel Muggenbrunn-Todtnauberg-Todtnau entfernt, Schwarzwald

215 Dunkle Scholle in 214

216 Gneis, Klippen auf der Wiese oberhalb Muggenbrunn am Ortsausgang nach Notschrei, Schwarzwald

218 Dunkle Scholle im Mambacher Granit, Anschnitt an der Böllentalstraße, 1 km hinter Wembach, Schwarzwald

221 Diatektisches Gestein des Wiesen-Wehratales, Straßenanschnitt 1 km S Wembach an der B 317, Schwarzwald

222 Mambacher Granit, Straßenanschnitt an der B 317 zwischen Zell und Häusern, Schwarzwald

223 Cordieritführender Gneis, Felsnase an der Straße Wehr-Bergalingen, Schwarzwald

224 Albtal-Granit, südliche Scholle, 500 m vor Bergalingen an der Straße Wehr-Bergalingen anstehend, Schwarzwald

226 Albtal-Granit, nördliche Scholle, Straßenanschnitt am Murgtalwirtshaus, Schwarzwald

228 Hauensteiner Granit, aufgelassener Steinbruch am nördlichen Ortseingang von Albbruck, Schwarzwald

229 Syntektischer Bereich des Granites von St.Blasien, dunkle Scholle am Straßenanschnitt 100 m vom Kraftwerk Witznau talaufwärts, Schwarzwald

230 dto., homogenisierter dunkler Anatexit

232 St.Blasier Granit, Steinbruch am Goldebühl bei Häusern, Schwarzwald

234 Lenzkirch-Steina-Granit, aufgelassener Steinbruch E nahe Seebrugg an der Straßengabel Faulenfürst-Seebrugg-Bonndorf, Schwarzwald

235 Schluchsee-Granit, aufgelassener Steinbruch an der Westseite der Staumauer des Schluchsees, Schwarzwald

236 Bärhalde-Granit, Straßenanschnitt gegenüber Parkplatz an der Feldbergstraße, Schwarzwald

237 Granit bei Neukirch, Steinbruch des Schotterwerkes, Wegegabel Gasthaus Kalte Herberge - St.Märgen-Neukirch, Schwarzwald

238 Triberger Granit, Anschnitt an der Straße Schönwald-Triberg gegenüber dem Parkplatz "Schöne Aussicht auf Triberg", Schwarzwald

239 Malsburg-Granit, Steinbruch der Fa. Thiele E Lütschenbach, Schwarzwald (Originalmaterial GOGUEL, 1963)

240 Granit von Andlau, Vogesen (Originalmaterial GOGUEL, 1963)

241 Granit vom Epprechtstein, Fichtelgebirge

242 Granit vom Grafenstein, Fichtelgebirge

243 Granit vom Wurmberg, Harz

244 Gneis, Beaumetal, Cevennen, Frankreich

245 Glimmerschiefer, P.III,Zone 3, Beaumetal, Cevennen (Originalmaterial J.TOBSCHALL, 1966)

246 Glimmerschiefer, P.IV, Zone 4, dgl. 245

247 Gneis, P.VII, Zone 6, dgl. 245

248 Lagengneis, P.XII, Zone 7, dgl. 245

249 Migmatit, P.13, Zone 7, dgl. 245

250 Augengneis, Humpelgraben, Steiermark

251 Granatglimmerschiefer, Freinberger Klamm bei Stubenberg, Steiermark, im Kontakt mit 252

252 Granit im Kontakt mit 251

253 Zweiglimmergneis bei Brione, Verzascatal, Tessin

254 Fibbia-Granit, Gotthard-Hospiz

255 Feinkörniges, granodioritisches Gestein im Gamsbodengneis, Gotthardstraße zwischen Alpe di Rodont und Brüggloch

257 Albitgranit von Stubenberg, Granitbruch in der Freienberger Klamm, Steiermark

258 Migmatit, Fundort unbekannt

259 Migmatit, Fundort unbekannt

260 Migmatit, Fundort unbekannt

1.6. Herkunft der Proben

Die Proben Nr. 2 - 151 (Originalnummern der Bundesanstalt für Bodenforschung in Hannover und der Arbeit von G.MÜLLER, 1966) wurden mir von der Bundesanstalt für Bodenforschung in Hannover durch die Herren Prof.Dr. von Gaertner, Dr. Georg Müller und Dr. Peter Müller zur Verfügung gestellt. Die Proben waren schon aufbereitet, ausgelesen und gereinigt. Für dieses Entgegenkommen der Bundesanstalt und der genannten Herren, die mir auch beim Bau des Trockenschütteltisches mit ihren Erfahrungen behilflich waren,möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken, da sie mir monatelange Mühen ersparten.

Die Proben Nr. 200 - 260 wurden von mir selber aufbereitet. Die Proben Nr. 200, 207, 209 wurden mir von Herrn Dr. Georg Müller überlassen, die Proben Nr. 203, 204, 205, 206 (Bohrkerne) übersandte mir Herr Dr. H.Ziehr, Institut für angewandte Mineralogie in Regensburg. Die Proben Nr. 245, 246, 247, 248, 249 überließ mir Herr Dr. J.Tobschall (Originalmaterial seiner Diplomarbeit), die Proben Nr. 210, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 253, 254, 255, 258, 259, 260 stammen aus der Institutssammlung, die restlichen Proben habe ich selber genommen. Ich möchte allen, die mit bei der Beschaffung der Proben halfen, sehr herzlich danken.

2.1. Analysenergebnisse

Um die spezifische Zusammensetzung von Proben unterschiedlicher Herkunft zu ermitteln, wurden die Gesteine in sechs Gruppen untergliedert:

I alle Granite
II Gneise
III Granite nahezu frei von Muskovit
IV Granite mit etwa gleich viel Muskovit und Biotit
V Granite, deren Muskovitgehalt größer ist als der Biotitanteil
VI Redwitzite

Diese römischen Zahlen stehen hinter den Probenummern in Tabelle 1, die Auskunft über die Gehalte der untersuchten Biotite an Fe (als Fe_2O_3), MnO, Zn, Cl, Sn, Ni, Vo, Cr, Cu, V, Mo, Pb gibt. Tabelle 2 führt ihre Mittelwerte und Schwankungsbreiten auf. In Tabelle 3 sind die Häufigkeiten dieser Elemente in Graniten, Grauwacken und Tonschiefern ihren Konzentrationen in Biotiten aus Graniten (I) und aus Gneisen (II) (entnommen aus Tab. 2) gegenübergestellt. Die Histogramme der Fig. 1 ergänzen die Tab. 2. Sie zeigen die Häufigkeitsverteilungen der Gehalte an den untersuchten Elementen in den Biotiten aus Graniten (I) und aus Gneisen (II).

Tabelle 1: Konzentrationen an Fe (Gesamteisen als Fe_2O_3), MnO, Zn, Cl, Sn, Ni, Co, Cr, Cu, V, Mo, Pb in Biotiten

Pr.Nr.		$\%Fe_2O_3$	%MnO	Zn ppm	Cl ppm	Sn ppm	Ni ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	V ppm	Mo ppm	Pb ppm
2	IV	25,6	0,33	610	560	40	47	34	78	16	691	nb	31
4	IV	28,0	0,24	440	1100	22	55	31	101	12	468	10	-
5	IV	27,75	0,46	710	1150	119	36	19	39	18	333	nb	29
17	IV	25,95	0,36	1000	820	49	36	31	52	20	285	nb	52
27	IV	23,2	0,28	840	150	27	79	27	146	26	290	15	37
34	III	19,1	0,29	290	1200	16	38	45	52	27	516	7	-
44	IV	23,9	0,42	790	100	68	53	32	124	26	268	7	32
46	IV	27,05	0,44	880	800	100	6	3	13	26	49	nb	-
50	III	21,1	0,22	530	1050	26	84	35	188	49	591	7	35
52	II	22,9	0,30	380	350	20	72	41	176	15	664	nb	-
53	IV	27,15	0,39	440	840	25	17	31	24	16	310	nb	26
55	III	27,7	0,33	480	800	32	72	27	119	20	432	11	-
57	III	22,9	0,30	480	350	31	82	38	218	10	664	10	-
58	III	25,4	0,34	540	800	27	84	42	218	56	610	11	-
59	III	22,7	0,31	500	350	54	70	31	134	42	397	8	27
60	III	27,7	0,25	480	980	43	44	37	155	39	429	8	21
61	III	29,1	0,27	580	1850	35	36	33	108	21	457	8	17
63	III	26,3	0,50	730	100	46	29	28	113	37	489	10	75
65	IV	25,1	0,23	560	800	44	68	33	120	24	331	7	27
72	IV	17,2	0,23	330	100	5	88	52	378	14	783	7	-
73	VI	13,8	0,14	160	640	4	69	77	1132	3	1021	7	-
74	VI	18,4	0,24	360	860	4	16	47	66	2	478	5	45
123	II	24,6	0,21	540	920	13	47	26	115	6	800	8	-
124	IV	23,0	0,25	980	80	32	104	28	198	6	667	8	60
125	V	30,1	0,75	1060	640	50	17	9	47	14	54	9	-
127	V	30,1	0,53	1350	340	16	35	19	66	13	72	9	-
128	II	23,5	0,23	570	nb	27	59	31	141	2	881	8	94
129	III	23,9	0,16	840	3100	20	79	37	184	3	590	7	-
131	III	26,5	0,31	640	1400	53	56	30	106	3	366	9	23
132	II	21,8	0,10	40	470	12	198	61	283	5	2290	6	25
135	II	21,4	0,31	390	1050	26	107	44	227	7	803	8	-
137	III	25,8	0,28	510	1300	34	54	39	92	4	387	10	-
138	II	20,8	0,16	520	1050	24	125	41	302	12	655	8	-

Fortsetzung der Tabelle 1

Pr.Nr.		%Fe_2O_3	%MnO	Zn ppm	Cl ppm	Sn ppm	Ni ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	V ppm	Mo ppm	Pb ppm
139	II	22,5	0,21	340	1150	26	124	45	324	16	1665	9	-
140	II	21,1	0,20	340	1250	18	129	63	253	31	1393	6	-
141	II	22,1	0,30	340	1080	21	128	42	250	8	995	7	-
144	III	24,8	0,19	390	720	11	62	46	154	121	682	11	-
145	II	22,3	0,17	420	1450	20	105	41	277	5	1360	8	-
147	IV	29,5	0,36	1520	410	38	37	23	58	15	106	12	-
149	III	27,1	0,46	670	1500	54	35	22	96	3	314	10	90
151	III	26,9	0,37	590	2800	54	46	40	110	5	632	10	-
200	III	19,4	0,23	290	560	16	208	78	427	15	466	10	-
201	V	24,0	0,37	520	1000	30	58	35	65	3	336	11	-
203	V	28,2	0,43	840	960	31	39	24	49	1	99	12	-
204	V	27,3	0,59	1270	1300	9	137	63	nb	4	82	11	-
205	V	30,4	0,52	1240	1060	11	53	29	33	5	91	13	-
206	V	28,7	0,62	1220	1040	31	26	29	34	24	80	9	-
207	II	26,0	0,32	1000	1300	22	23	14	73	3	78	9	-
209	III	27,7	0,63	740	960	31	28	22	105	3	172	12	-
210	III	33,2	0,66	920	1060	33	17	18	19	2	123	14	-
212	II	22,5	0,34	290	780	18	135	42	331	4	540	10	-
213	II	25,4	0,44	320	820	13	39	38	124	1	1092	9	-
214	II	25,0	0,26	460	5800	9	85	35	168	2	1000	9	-
215	II	22,0	0,30	290	3000	8	40	29	103	1	726	10	-
216	II	22,1	0,43	310	4300	30	44	41	119	3	130	9	-
218	II	16,3	0,18	260	960	29	359	67	652	1	897	6	-
220	II	21,0	0,35	390	1400	45	76	34	368	8	672	7	-
221	II	21,1	0,26	360	1580	20	148	49	270	5	612	7	-
222	II	21,5	0,30	410	1500	9	30	114	146	37	484	0	-
223	II	20,3	0,27	340	2750	17	171	47	467	16	1157	8	-
224	III	20,8	0,36	380	2050	67	100	52	198	1	853	7	-
226	III	21,7	0,37	360	4300	27	143	48	250	1	857	14	-
228	IV	23,2	1,07	1080	nb	26	111	15	650	22	39	30	-
229	II	22,9	0,21	420	2100	21	142	57	293	1	2748	8	-
230	II	22,2	0,38	390	2100	28	73	44	140	1	955	11	-
232	III	22,7	0,36	510	1200	25	93	39	159	3	999	11	-

Fortsetzung der Tabelle 1

Pr.Nr.		%Fe_2O_3	%MnO	Zn ppm	Cl ppm	Sn ppm	Ni ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	V ppm	Mo ppm	Pb ppm
234	III	20,2	0,32	290	820	22	89	75	194	9	1596	11	-
235	IV	26,7	0,38	580	2500	29	49	25	120	1	427	11	-
236	IV	24,3	0,53	880	nb	27	9	4	104	1	12	14	-
237	III	23,2	0,57	910	1950	28	93	22	93	23	418	10	-
238	III	19,7	0,30	410	2950	34	142	46	315	4	670	6	-
239	III	18,7	0,32	480	2500	8	161	33	180	1	486	7	-
240	III	19,6	0,73	390	2300	27	36	45	45	1	627	6	-
241	III	26,3	0,51	740	3700	39	18	11	79	1	216	11	-
242	III	22,0	0,32	510	2800	26	48	51	132	4	836	6	11
243	IV*	38,7	0,97	1740	3050	48	54	263	54	62	20	9	450
244	II	23,8	0,21	460	3500	26	83	35	138	1	333	8	-
245	II	21,5	0,35	340	1450	22	27	37	103	3	1054	8	-
246	II	22,0	0,37	340	1250	44	19	41	123	18	1320	6	-
247	II	22,7	0,23	240	910	10	105	40	257	10	1067	9	-
248	II	21,1	0,35	360	700	30	148	46	211	2	654	5	-
249	II	23,2	0,26	420	1080	21	86	45	155	6	742	10	-
250	II	25,6	0,52	910	4800	64	50	36	169	4	210	8	-
251	II	22,1	0,19	730	6100	27	86	39	232	4	796	5	-
252	V	26,6	0,32	820	11000	24	74	22	184	7	231	8	-
253	II	24,5	0,42	1220	880	78	22	28	24	1	137	9	-
254	IV	27,8	0,67	610	3900	31	39	36	68	1	206	9	-
255	III	22,3	0,43	730	1750	30	36	36	65	3	323	8	-
257	IV	31,0	0,34	940	9800	112	22	23	53	17	53	11	-
258	II	24,7	0,28	310	1400	32	67	32	193	14	988	10	-
259	II	28,0	0,42	550	3800	20	62	21	106	8	179	13	-
260	II	25,0	0,33	600	1950	45	28	43	55	1	913	9	-

*Der Biotit Nr. 243 ist stark zersetzt und wird bei den weiteren Betrachtungen ausgeklammert.

nb nicht bestimmt

\- nicht nachweisbar

Tabelle 2: Arithmetische Mittel und Schwankungsbereich der Elementgehalte in den Biotiten

		I	II	III	IV	V	VI
n		53	35	29	16	8	3
Fe_2O_3	M.	25,2	22,7	23,9	26,2	28,1	16,5
	Min.	18,7	16,3	18,7	23,0	24,0	13,8
	Max.	33,2	28,0	33,2	31,0	30,4	18,4
MnO	M.	0,40	0,29	0,36	0,42	0,51	0,20
	Min.	0,16	0,10	0,16	0,23	0,32	0,14
	Max.	1,07	0,52	0,73	1,07	0,75	0,24
Zn	M.	699	445	548	803	1040	297
	Min.	290	40	290	440	520	160
	Max.	1520	1220	920	1520	1350	360
Cl	M.	1683	1911	1627	1643	2167	533
	Min.	80	350	100	80	340	<100
	Max.	11000	6100	4300	9800	11000	860
Sn	M.	36	25	32	49	25	4
	Min.	8	8	8	22	9	4
	Max.	119	78	67	119	50	5
Ti	M.	62	92	71	48	54	57
	Min.	6	19	17	6	17	16
	Max.	208	359	208	111	137	88
Co	M.	32	42	38	24	28	59
	Min.	3	14	11	3	9	47
	Max.	77	114	78	34	63	77
Cr	M.	129	210	148	121	68	325
	Min.	13	24	19	13	33	66
	Max.	650	652	427	650	184	1132
U	M.	15	7	17	15	9	6
	Min.	1	1	1	1	1	2
	Max.	121	37	121	62	24	14

Fortsetzung der Tabelle 2

		I	II	III	IV	V	VI
n		53	35	29	16	8	3
V	M.	410	885	558	283	130	760
	Min.	12	78	123	12	54	478
	Max.	1596	2748	1596	691	336	1021
Mo	M.	10	7	9	12	10	6
	Min.	6	0	6	7	8	5
	Max.	30	13	14	30	13	7

Bei Fe_2O_3 Angaben in Gew.-%

Bei MnO Angaben in Gew.-%

Bei allen anderen Elementen Angaben in ppm

n Anzahl der Proben

M. arithmetisches Mittel

Min. geringster vorkommender Wert

Max. höchster vorkommender Wert

I alle Granite

II Gneise

III Granite ohne Muskovit

IV Granite mit wenig Muskovit

V Granite, in denen die Muskovitmenge die Biotitmenge erreicht oder sie übertrifft

VI Redwitzite

Tabelle 3: Häufigkeit einiger Elemente in Graniten, Granodioriten (Ca-reichen Graniten), Tonschiefern und Grauwacken und Konzentrationen in Biotiten aus Graniten und Gneisen (in ppm)

	Ca-arme Granite[1)]	Ca-reiche Granite[1)]	Ton-schiefer[2)]	Grau-wacken[2)]	Biotite aus Graniten	Biotite aus Gneisen
Fe	14200	29600	48200	38400	176200	158000
Mn	390	540	850	750	3100	3200
Zn	39	60	95	60	699	445
Cl	200	165	5900	(100)	1683	1911
Sn	3	1,5	6	nb	36	25
Ni	4,5	15	68	40	62	92
Co	1	7	19	20	32	42
Cr	4	22	90	50	129	210
Cu	8*(5)	25*(5)	45	45	15	7
V	44	88	130	67	410	885
Mo	1,3	1	2,6	nb	10	7
Pb	19	15	20	nb	~10	~10

1) aus K.K.TUREKIAN und K.H.WEDEPOHL, 1961

2) aus K.H.WEDEPOHL, 1968

* korr.Werte nach K.H.WEDEPOHL, 1967b
nach mündlicher Mitteilung von K.H.WEDEPOHL nur ~ 5 ppm

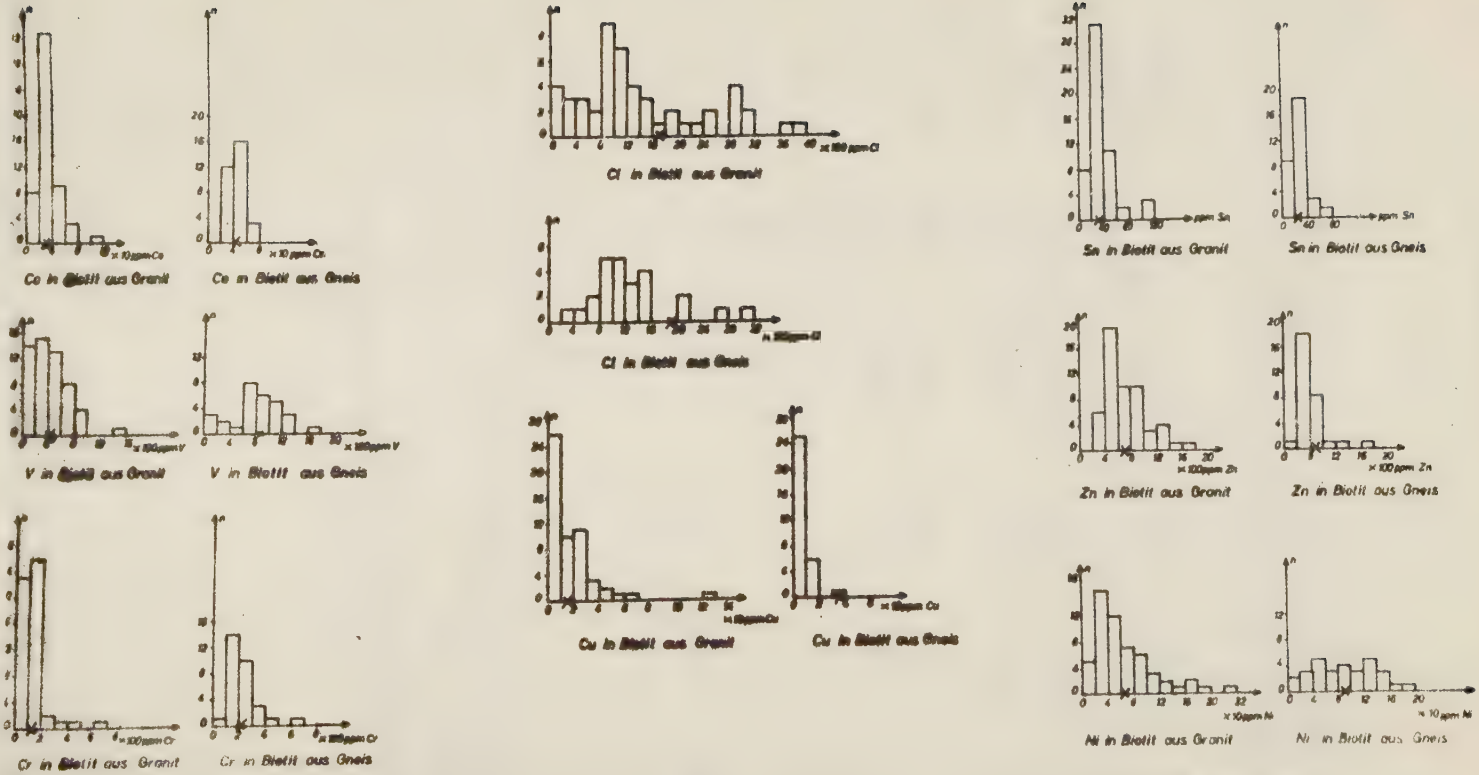


Fig.1: Häufigkeit der Konzentrationen an Co, V, Cr, Cl, Cu, Sn, Zn, Ni in den Biotiten aus Graniten und Gneisen; x arithmetisches Mittel.

2.2. Erläuterung und Diskussion der Analysenergebnisse

Von den Gruppen I-V hebt sich die Gruppe VI, diejenige der Redwitzite, sehr scharf ab. Ihr Chemismus entspricht mit niedrigen Fe_2O_3-, MnO-, Zn-, Cl-, Sn- und hohen Ni-, Co-, Cr-, und V-Werten demjenigen von Biotiten aus basischen Gesteinen, und es ist keinerlei Verwandtschaft mit der Zusammensetzung der Biotite aus Graniten und Gneisen zu erkennen. Für die weitere Diskussion sollen sie deshalb, auch weil nur drei Proben untersucht werden konnten, außer Betracht bleiben.

Verglichen mit den Biotiten aus den Redwitziten sind sich die Biotite aus Graniten und Gneisen viel ähnlicher. Es bestehen aber doch charakteristische Unterschiede in den Haupt- und Spurenelementen sowohl zwischen Biotiten aus Graniten und aus Gneisen als auch zwischen den Biotiten aus Graniten ohne, mit wenig oder mit viel Muskovit:

2.2.1. Unterschiede zwischen Biotiten aus Graniten ohne (III), mit wenig (IV) und mit viel Biotit (V)

Tabelle 2 zeigt die Unterschiede in den mittleren Gehalten an Haupt- und Spurenelementen in den Biotiten aus Graniten, je nachdem sie ohne, mit wenig oder mit viel Biotit zusammen vorkommen: Fe (als Fe_2O_3) und MnO sowie Zn und Sn nehmen mit wachsendem Muskovitgehalt zu, während Ni und

Co etwas, Cr und V stark abnehmen.

Nach G.MÜLLER (1966) sind die Muskovite vielfach durch autometamorphe, retrograde Umwandlung von Biotit in Chlorit und Muskovit entstanden. In der Tat beobachtet man sehr häufig, daß Teile des Biotits eines Granites gebleicht sind, daß andere schichtweise oder in Form von Keilen chloritisiert werden und daneben auch noch kleine Erzkörnchen entstanden sind. (Die Proben Nr. 2, 4, 5, 17, 44, 53, 58, 59 bildeten das Untersuchungsmaterial G.MÜLLER's). Unter Beteiligung einer hydrothermalen Lösung können also bei der Abkühlung eines granitischen Magmas bedeutende Stoffumschichtungen stattfinden. Sie verlaufen zwar weitgehend isochemisch, aber ein gewisser Abtransport von Substanz ist nicht mit Sicherheit auszuschließen.

Besonders das Sn gilt als Element, das an die leichtflüchtigen Bestandteile eines Magmas gebunden ist und sich daher in den Spätphasen ansammelt. Sn und Zn sind offenbar noch bei Temperaturen transportabel, bei denen ein granitisches Magma schon erstarrt ist. Es ist die Frage, in wieweit die Sn- und Zn-Lagerstätten des pegmatitisch-pneumatolytisch-hydrothermalen Bereiches ihren Metallinhalt direkt der magmatischen Differentiation verdanken. Es ist denkbar, daß Sn und Zn nach der Erstarrung des Magmas, bei der autometamorphen retrograden Umwandlung der Biotite in Chlorit und Muskovit gelöst und zum Teil abtransportiert werden.

Es ist aber auch ohne die Annahme von Materialtransport

über größere Entfernungen möglich, mit Hilfe kristallchemischer Überlegungen und unter Berücksichtigung früher veröffentlichter Analysen Anreicherungen und Verarmungen zu erklären: In G.MÜLLER's (1966) autometamorph veränderten Graniten fanden sich im Mittel 5,6 Vol.-% Biotit und 5 Vol-% Muskovit, aber nur 1,5 Vol.-% Chlorit. Die Chlorite hatten 2-3-fach höhere Konzentrationen an Ni, mäßig höhere an Co und 50-80 % niedrigere an V als die Biotite; die Muskovite hatten nur V in bedeutender Menge eingebaut. Diese Beobachtungen werden bestätigt von J.C.HUNZIKER (1966), der die Muskovite aus verschiedenen Zweiglimmergneisen verglichen mit dem Biotit sehr arm an Co und Ni fand; sie hatten aber gleich viel Cr wie diese. Die mäßige Verarmung an Co und Ni der Biotite bei zunehmender Umwandlung kann also darauf zurückgeführt werden, daß sich diese Elemente im Chlorit anreichern. Die starke Verarmung an Cr und V geht auf deren Einbau in Chlorit und Muskovit zurück. Zn und Sn sind offenbar nicht ohne weiteres in Muskovit in größeren Mengen einzubauen. K.H.WEDEPOHL (1953) fand in Muskovit nur sehr niedrige Zn-Gehalte (2-11 ppm). P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) geben für Muskovite südafrikanischer Granite im Mittel 6 ppm Sn an. Für Sn wie für Zn gilt also, daß sie bei der autometamorphen, retrograden Umwandlung der Biotite im Gegensatz zu Ni, Co, Cr und V sich entweder im verbleibenden Biotit anreichern oder daß sie abtransportiert werden müssen. Das könnte besonders beim Sn eine Rolle spielen,

da der Sn-Gehalt bei geringerer Umwandlung zunächst zunimmt, aber bei stärkerer Muskovitisierung unter seinen Ausgangswert fällt.

2.2.2. Unterschiede zwischen den Biotiten der Granite (I) und Gneise (II)

Die meisten Gneise sind hochmetamorphe Äquivalente von Sedimenten, unter denen wiederum die Grauwacken und Tonschiefer besonders häufig vorkommen. Zum Vergleich der Gneise mit den Graniten soll die Elementführung der Tonschiefer und Grauwacken dienen (Tabelle 3):

Demnach besitzen die Granite weniger Fe und Mn als die Tonschiefer und Grauwacken bzw. Gneise. In den Biotiten spiegelt sich aber dieser Unterschied der Gesteine nicht. Im Gegenteil: Die Biotite der Granite sind reicher an Fe und Mn als diejenigen der Gneise.

Die gleiche Feststellung muß für Zn, Sn und Cu getroffen werden. Für Mo ist dies weniger deutlich. Die anderen Spurenelemente Ni, Co, Cr, V und Cl liegen in geringeren Konzentrationen im Granit als im Gneis vor. Die Biotite sind im Mittel etwas ärmer an Cl und um 30-50 % ärmer an Ni, Co, Cr und V, wenn sie in Granit vorkommen als wenn sie aus Gneisen stammen. Beim Pb sind keine Unterschiede zu bemerken. Dieser Befund wird noch veranschaulicht durch den Vergleich der Histogramme in Fig. 1 für Biotite aus Graniten und Gneisen, in denen Konzentrationsintervalle gegen ihre Häufigkeit aufgetragen sind. Dabei fällt auf, daß die mit Kreuzen markierten arithmetischen Mittel im allgemeinen zwar nahe am, aber nicht im Bereich der größten Wahrscheinlichkeit für die Konzentration eines Elementes zu finden

sind. Ausnahmen sind Co und Sn, bei denen der Mittelwert in diesen Bereich zu liegen kommt. Am größten sind die Abweichungen beim Cu und Cl.

Zur Unterscheidung zwischen Biotiten aus Gneisen und aus Graniten anhand von Spurenelementen eignen sich also am besten Ni, Co, Cr und V, wenn auch die Zuordnung mit dieser Methode nicht sicher ist. Auch zwischen Ortho- und Paragneisen müßte auf diese Weise unterschieden werden können.

2.2.3. Korrelationen der Elemente in den Biotiten

Die Biotite stammen aus Gneisen und Graniten, in denen sie jeweils entweder das einzige oder das weitaus überwiegende dunkle Mineral sind, in dem sich die Spurenelemente konzentrieren. Da es sich bei den einen um magmatische, bei den anderen um metamorphe Gesteine handelt, ist es nicht ausgeschlossen, daß sich die einzelnen Elemente bezüglich ihrer "Wirtsminerale" (den Biotiten) verschieden verhalten, zumal auch die durchschnittlichen Gehalte an Biotit im Gestein und an den einzelnen Elementen im Biotit und in den Gesteinen verschieden sind. Um zu prüfen, welche Unterschiede und welche Gemeinsamkeiten zwischen den Biotiten verschiedener Herkunft bestehen, wurden für jede Gruppe sämtliche untersuchten Elemente paarweise miteinander korreliert und nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Regressionsgerade errechnet. Außerdem wurde der Korrelationskoeffizient r bestimmt, der ein Maß für die gegenseitige lineare Abhängigkeit der Variablen ist.

Die Regressionsgerade hat die Form

$$y = a + bx$$

Dabei ist a eine Konstante und b der "Regressionskoeffizient". Da die Neigung der Geraden durch b gegeben wird, ist b ein Maß dafür, wie stark y von x abhängt.

Der Korrelationskoeffizient r nach Pearson (O.W.HASELOFF und H.J.HOFFMANN, 1965) ist definiert als

$$r_{xy} = \frac{(x - \bar{x})\,(y - \bar{y})}{n \cdot s_x s_y}$$

mit x und y den jeweiligen Meßwerten sowie $\bar{x}$ und $\bar{y}$ den arithmetischen Mittelwerten, n Anzahl der Proben und

$$s_x = \sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n}}, \quad s_y = \sqrt{\frac{\Sigma(y-\bar{y})^2}{n}}$$

Der Korrelationskoeffizient kann die Werte

$$-1 \leqq r \leqq 1$$

annehmen. Wenn r = 0 ist, besteht kein Zusammenhang zwischen den Meßwerten. Ist r > 0, besteht eine Beziehung in dem Sinne, daß x und y sich gleichsinnig verändern. Ist r < 0, so fällt y mit wachsendem x.

Die Berechnung der Werte erfolgte auf einer IBM 7040 - Rechenanlage mit einem Bibliotheksprogramm (Verfasser F. WILLE), das für die speziellen Aufgaben von H.NIELSEN modifiziert wurde.

In Tab. 4 und Tab. 5 sind die Korrelationskoeffizienten für Biotite aus Graniten und aus Gneisen getrennt zusammengestellt worden. Die Tab. 4 und 5 zeigen, daß zu unterscheiden ist zwischen Elementpaaren ohne (1) und mit ähnlicher Korrelation (2) in Biotiten aus Granit (3) oder nur in denen aus Gneis (4) und endlich denen, die in Biotiten aus Graniten und aus Gneisen gegensätzlich korreliert sind (5). Diese sind in Tabelle 6 noch einmal zusammengestellt worden (mit ihren jeweiligen Korrelationskoeffizienten in Klammern).

Tabelle 4: Korrelationskoeffizienten für Elementpaare in Biotiten aus Graniten ohne Muskovit (III)

	MnO	Zn	Cl	Sn	Ni	Co	Cr	Cu	V	Mo
Fe_2O_3	-0,24	0,45	-0,006	0,14	-0,63	-0,61	-0,51	0,11	-0,58	0,15
MnO	-	-0,17	0,44	-0,06	-0,14	0,09	-0,21	-0,12	0,05	-0,27
Zn		-	0,30	-0,48	-0,34	-0.71	-0,25	-0,41	-0,32	-0,49
Cl			-	-0,13	0,10	-0,20	0,11	-0,34	-0,12	-0,13
Sn				-	-0,07	0,10	-0,21	0,55	-0,31	0,99
Ni					-	0,56	0,87	-0,07	0,37	-0,07
Co						-	0,58	0,13	0,64	0,10
Cr							-	-0,05	0,42	-0,23
Cu								-	-0,12	0,56
V									-	-0,31

Tabelle 5: Korrelationskoeffizienten für Elementpaare in Biotiten aus Gneisen (II)

	MnO	Zn	Cl	Sn	Ni	Co	Cr	Cu	V	Mo
Fe_2O_3	-0,15	0,45	0,36	0,21	-0,61	-0,38	-0,63	-0,17	-0,17	0,46
MnO	-	0,27	-0,32	-0,37	-0,33	-0,52	-0,38	-0,21	-0,35	-0,69
Zn		-	0,07	0,49	-0,51	-0,46	-0,51	-0,23	-0,54	-0,08
Cl			-	0,20	-0,09	0,01	-0,07	-0,12	-0,10	0,40
Sn				-	0,05	0,00	0,01	0,15	-0,18	0,35
Ni					-	0,46	0,91	0,08	0,47	0,08
Co						-	0,48	0,63	0,43	-0,13
Cr							-	0,22	0,42	0,08
Cu								-	0,07	-0,26
V									-	0,13

Tabelle 6: Zusammenstellung der Elementpaare nach Korrelationsgrad

(1)	Cr-Mo (-0,23; 0,083); Fe_2O_3-MnO (-0,24; -0,15); MnO-Zn (-0,17; 0,27); Fe_2O_3-Sn (0,14; 0,21); Cl-Sn (-0,13; 0,20); Cl-Ni (0,098; -0,089); Sn-Ni (-0,068; 0,046); Cl-Co (-0,20; 0,012); Sn-Co (0,10; 0,0008); Cl-Cr (0,11; -0,067); Sn-Cr (-0,21; 0,01); Fe_2O_3-Cu (0,11; -0,17); MnO-Cu (-0,12; -0,21); Ni-Cu (-0,072; 0,079); Cr-Cu (-0,055; 0,22); Cl-V (-0,12; -0,096); Cu-V (-0,12; 0,071); Ni-Mo (-0,072; 0,076); Co-Mo (0,10; -0,13);
(2a)	Fe_2O_3-Zn (0,45; 0,45); Ni-Co (0,56; 0,46); Ni-Cr (0,87; 0,91); Ni-V (0,37; 0,47); Co-Cr (0,58; 0,48); Co-V (0,64; 0,43); Cr-V (0,42; 0,42); Sn-Mo (0,99; 0,35);
(2b)	Fe_2O_3-Ni (-0,63; -0,61); Fe_2O_3-Co (-0,61; -0,31); Fe_2O_3-Cr (-0,51; -0,63); MnO-Cr (-0,22; -0,38); Zn-Ni (-0,34; -0,51); Zn-Co (-0,71; -0,46); Zn-Cr (-0,25; -0,51); Zn-Cu (-0,41; -0,23); Zn-V (-0,32; -0,54);
(3)	Zn-Cl (0,30; 0,07); Sn-Cu (0,55; 0,15); Fe_2O_3-V (-0,58; -0,19); Cl-Cu (-0,34; -0,12); Sn-V (-0,31; -0,18); Zn-Mo (-0,49; -0,081); V-Mo (-0,31; 0,13);

Fortsetzung der Tabelle 6

(4)	Fe_2O_3-Cl (-0,0062; 0,36); MnO-Sn (0,064; -0,37); MnO-Co (0,096; -0,52); Co-Cu (0,13; 0,63); MnO-Ni (-0.14; -0,33); MnO-V (0,056; -0,35);
(5)	MnO-Cl (+0,44; -0,72); Zn-Sn (-0,48; +0,49); Cu-Mo (+0,56; -0,26);

Aus den in Tab. 6 gesammelten Werten ist zwar abzulesen, in welchem Maße die Elementpaare im Biotit korreliert sind. Es ist möglich, mit Hilfe dieser Daten z.B. zu sagen, daß Ni-reiche Biotite auch viel Cr, aber wenig Zn enthalten werden. Es ist aber nicht möglich, eine Aussage darüber zu machen, ob der Cr-Gehalt schon mit einer geringen Erhöhung des Ni-Gehaltes stark anwächst oder langsam. Es ist auch nicht zu ersehen, ob diese Veränderung im Biotit aus Granit gleich groß ist wie in einem aus Gneis oder nicht. Um diese Zusammenhänge quantitativ zu erfassen, muß man den Regressionskoeffizienten b (das Steigmaß der Regressionsgeraden) kennen. Für die in den Spalten (2a), (2b), (3), (4) und (5) in Tabelle 6 aufgeführten Elementpaare werden deshalb die Regressionsgleichungen in Tab. 7 mitgeteilt und die Neigung der Regressionsgeraden in Grad angegeben.

Tabelle 7: Regressionsgleichungen für miteinander korrelierte Elementpaare in Biotiten aus Graniten (III) und Gneisen (II); das erstgenannte Element ist jeweils als x, das zweitgenannte als y einzusetzen; Fe_2O_3 und MnO in Gew.-%, die anderen Elemente in ppm

	x-y	Biotite aus Graniten	Neig.	Biotite aus Gneisen	Neig.
(2a)	Fe_2O_3-Zn	y = -91 + 0,26 x	14	y = -683 + 50 x	89
	Ni-Co	y = 25 + 0,18 x	10	y = 28,4 + 0,13 x	7
	Ni-Cr	y = 22 + 1,7 x	59	y = 43 + 1,8 x	61
	Ni-V	y = 341 + 2,5 x	68	y = 450 + 4 x	76
	Co-Cr	y = 7,8 + 3,5 x	74	y = 68 + 3,3 x	74
	Co-V	y = 7,3 + 13,6 x	87	y = 288 + 12,8 x	85
	Cr-V	y = 312 + 1,5 x	55	y = 439 + 1,8 x	61
	Sn-Mo	y = 213 + 0,22 x	12	y = 6,3 + 0,062 x	4
(2b)	Fe_2O_3-Ni	y = 263 - 8 x	83	y = 536 - 20 x	87
	Fe_2O_3-Co	y = 98 - 2,5 x	68	y = 121 - 3,6 x	74
	Fe_2O_3-Cr	y = 446 - 12,6 x	51	y = 1106 - 40 x	88
	MnO-Cr	y = 146 - 1,4 x	54	y = 213 - 2,14 x	65
	Zn-Ni	y = 109 - 0,075 x	4	y = 156 - 0,15 x	8
	Zn-Co	y = 65 - 0,05 x	3	y = 58 - 0,04 x	2
	Zn-Cr	y = 198 - 0,11 x	6	y = 335 - 0,29 x	16
	Zn-Cu	y = 52 - 0,06 x	3	y = 10,8 - 0,008 x	0
	Zn-V	y = 778 - 0,49 x	26	y = 1408 - 0,013 x	1

Fortsetzung der Tabelle 7

	x-y	Biotite aus Graniten	Neig.	Biotite aus Gneisen	Neig.
	Zn-Cl	y = 360 + 2,7 x	70		
	Zn-Mo	y = 173 - 0.27 x	15		
	Cl-Cu	y = 29,7 - 0,005 x	0		
(3)	Sn-Cu	y = 16 + 0,03 x	2		
	Sn-V	y = 538 - 0,19 x	11		
	V-Mo	y = 88 - 0,11 x	6		
	Fe_2O_3-V	y = 1722 - 50 x	89		
	Fe_2O_3-Cl			y = 3530 + 231 x	90
	MnO-Ni			y = 93,7 - 0,94 x	43
	MnO-Co			y = 42,7 - 0,43 x	23
(4)	MnO-V			y = 853 - 8,6 x	83
	MnO-Sn			y = 25 - 0,25 x	14
	Co-Cu			y = 8,5 - 0,02	1
	MnO-Cl	y = 1849 + 6,3 x	81	y = 1841 - 18,3 x	90
(5)	Zn-Sn	y = 745 - 1,2 x	50	y = 8,2 + 0,03 x	2
	Cu-Mo	y = 12,4 + 20,7 x	83	y = 8,3 + 0,09 x	4

(2a) Elementpaare mit einander ähnlicher, starker positiver Korrelation in Biotiten aus Graniten und Gneisen

(2b) Elementpaare mit einander ähnlicher, starker negativer Korrelation in Biotiten aus Graniten und Gneisen

(3) Elementpaare mit Korrelation nur in den Biotiten aus Graniten

(4) Elementpaare mit Korrelation nur in den Biotiten aus Gneisen

(5) Elementpaare mit einander entgegengesetzten Korrelationen in den Biotiten aus Graniten und aus Gneisen

Neig. Neigung der Regressionsgeraden in Grad

Aus Tab. 7 wird deutlich, daß eine ganze Reihe von Elementpaaren, die zwar starke Korrelation zeigen, sich nur in geringem Maße kovariant verhalten (die Neigung der Regressionsgeraden ist entweder nahe bei 90° oder bei 0°): In Spalte (2a) zeigen starke Kovarianz in Biotiten aus Graniten und aus Gneisen die Elementpaare Ni-Cr, Ni-V, Cr.-V, schwächere Kovarianz Ni-Co und Co-Cr. Das Elementpaar Fe_2O_3-Zn ist nur in den Biotiten aus Graniten kovariant. Die Sn- und Mo-Werte haben beide sehr geringe Streubreite. Sie müssen daher eine hohe Korrelation zeigen, ähnlich wie zwei Punkte, die auch die maximale Korrelation ($r = |1|$) besitzen. Irgendwelche Zusammenhänge zwischen diesen beiden Elementen sind daher durch diese Darstellung nicht zu belegen.

In Spalte (2b) zeigt sich, daß die Elementpaare Fe_2O_3-Ni, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Cr, Zn-Cu keine starke Kovarianz besitzen, und sich die Elementpaare Fe_2O_3-Cr und Zn-V nur in den Biotiten aus Graniten kovariant verhalten. Allein die Paare Fe_2O_3-Co und MnO-Cr sind in den Biotiten aus Graniten und aus Gneisen kovariant.

Aus Spalte (3) sind nur Zn-Cl und Zn-Mo kovariant, aus Spalte (4) nur MnO-Ni, MnO-Co und MnO-Sn.

Spalte (5) beweist, daß sich Zn-Sn nur in den Biotiten aus Graniten kovariant verhalten.

Die Tabelle 8 faßt diese Ergebnisse zusammen:

Tabelle 8: Elemente, die sich kovariant verhalten in den Biotiten aus Graniten und Gneisen (a), nur in denen aus Graniten (b) und nur in denen aus Gneisen (c)

(a)	(b)	(c)
Ni-Co	Fe_2O_3-Zn	MnO-Ni
Ni-Cr	Fe_2O_3-Cr	MnO-Co
Ni-V	Zn-V	MnO-Sn
Co-Cr	Zn-Cl	Zn-Cr
Cr-V	Zn-Mo	
Fe_2O_3-Co	Zn-Sn	
MnO-Cr		

Deutlich kommen das geochemisch gegensätzliche Verhalten von Fe, Zn, Sn, Cl auf der einen und Ni, Co, Cr, V auf der anderen Seite zum Ausdruck. Die Granitgenese ist offenbar ein Mechanismus, der diese beiden Gruppen voneinander trennt.

Diese Zusammenhänge werden durch die graphischen Darstellungen der Figuren 2-5 veranschaulicht. Es werden mehr Elementpaare dargestellt, als in der Tabelle 8 zusammengefaßt sind, denn auch bei zahlreichen Elementen mit schwacher Korrelation zeigt sich durch die graphische Darstellung ein deutlicher Trend, der mit der Rechnung allein nicht deutlich genug zum Ausdruck kommt. Der Grund hierfür ist, daß Ausreißer bei der Errechnung einer Regressionsgeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate ein

ganz besonderes Gewicht erhalten.

Die hier untersuchten Gneise sind mit ein oder zwei nicht sicheren Ausnahmen Paragneise, also hochmetamorphe Äquivalente von Sedimenten. Deshalb ist ihre Zusammensetzung sehr variabel und dem Zufall stark ausgesetzt. Dem entspricht, daß sich in den Biotiten aus Gneisen weniger Elemente kovariant und stark miteinander korreliert verhalten als in denen aus Graniten. Denn die Entstehung eines Granites ist ein wesentlich besser quantitativ zu erfassender, ein gesetzmäßiger Vorgang. Die Elemente werden bei der Anatexis offenbar in bestimmten Proportionen in die entstehende Schmelze aufgenommen, bzw. sie gelangen in bestimmten Proportionen in die Restschmelze bei der Kristallisationsdifferentiation. Diese Proportionen sind für die Elementpaare der Gruppe (a) in Biotiten aus Graniten und aus Gneisen ähnlich, für die Gruppen (b) und (c) aber verschieden. Da die kristallchemischen Bedingungen für den Einbau dieser Elemente in das Gitter der Biotite aus Graniten und aus Gneisen gleich sind, muß sich in den Unterschieden das verschiedene Verhalten dieser Elemente gegenüber dem Schmelzprozeß widerspiegeln.

Zusammenfassend kann also allgemein festgestellt werden: Es gibt Elemente, die sowohl im Biotit aus Granit als auch in dem aus Gneisen stark miteinander korreliert sind und ausgeprägtes kovariantes Verhalten zeigen (a). Diesen Elementen stehen andere gegenüber, die nur im Bio-

tit aus Granit kovariant und miteinander korreliert sind (b), solche die dies nur im Biotit aus Gneis sind (c) und solche, die keine ausgeprägte Beziehung zueinander haben (1).

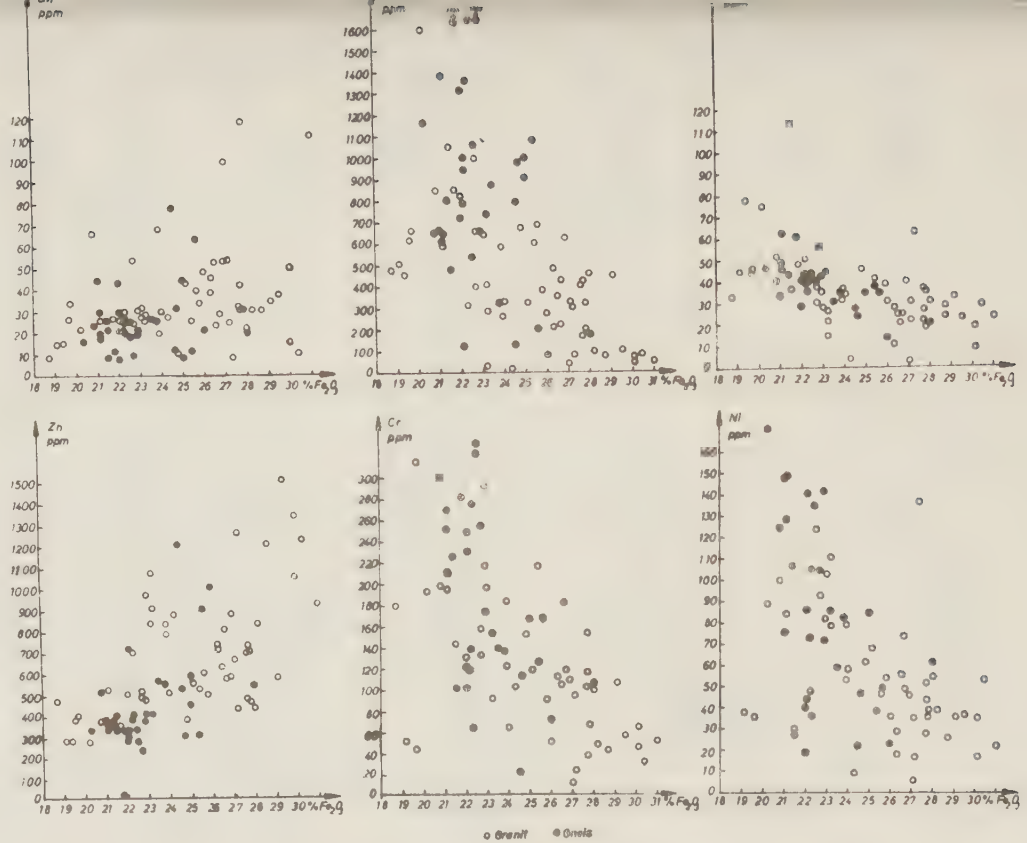


Fig.2: Die Gehalte an Sn, Zn, V, Cr, Co, Ni in Biotiten in Abhängigkeit von deren Fe-Gehalt (Gesamteisen als Fe_2O_3).

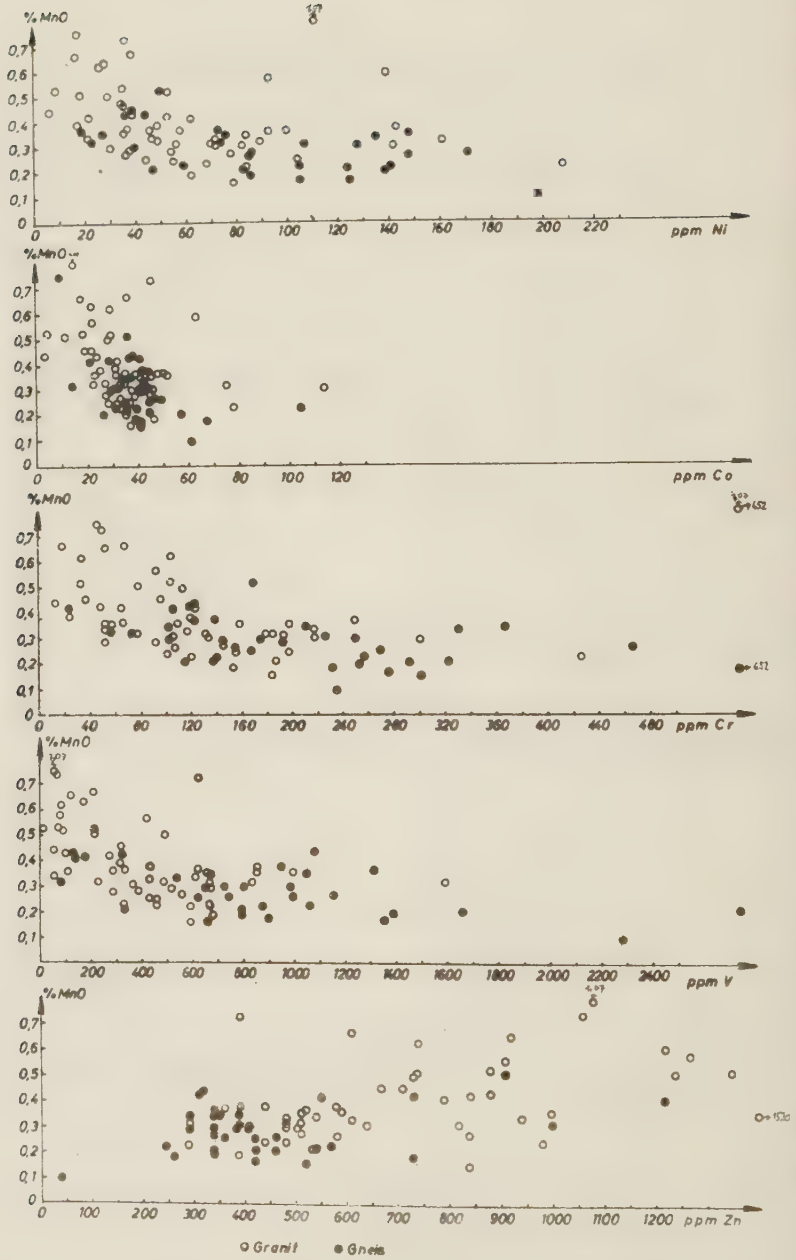


Fig.3: Die Gehalte an Ni, Co, Cr, V, Zn in Biotiten in Abhängigkeit von deren MnO-Gehalt.

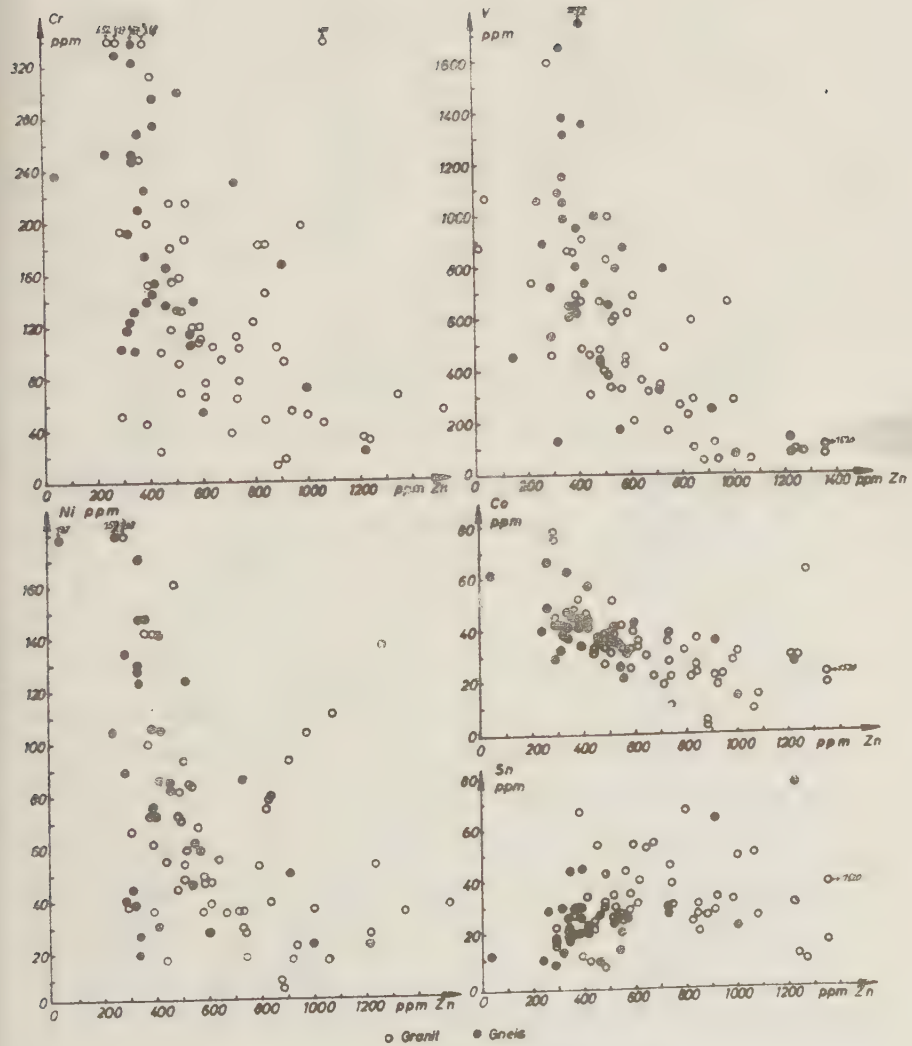


Fig. 4 Die Gehalte an Ni, Co, Cr, V, Sn in Biotiten in Abhängigkeit von deren Zn-Gehalt

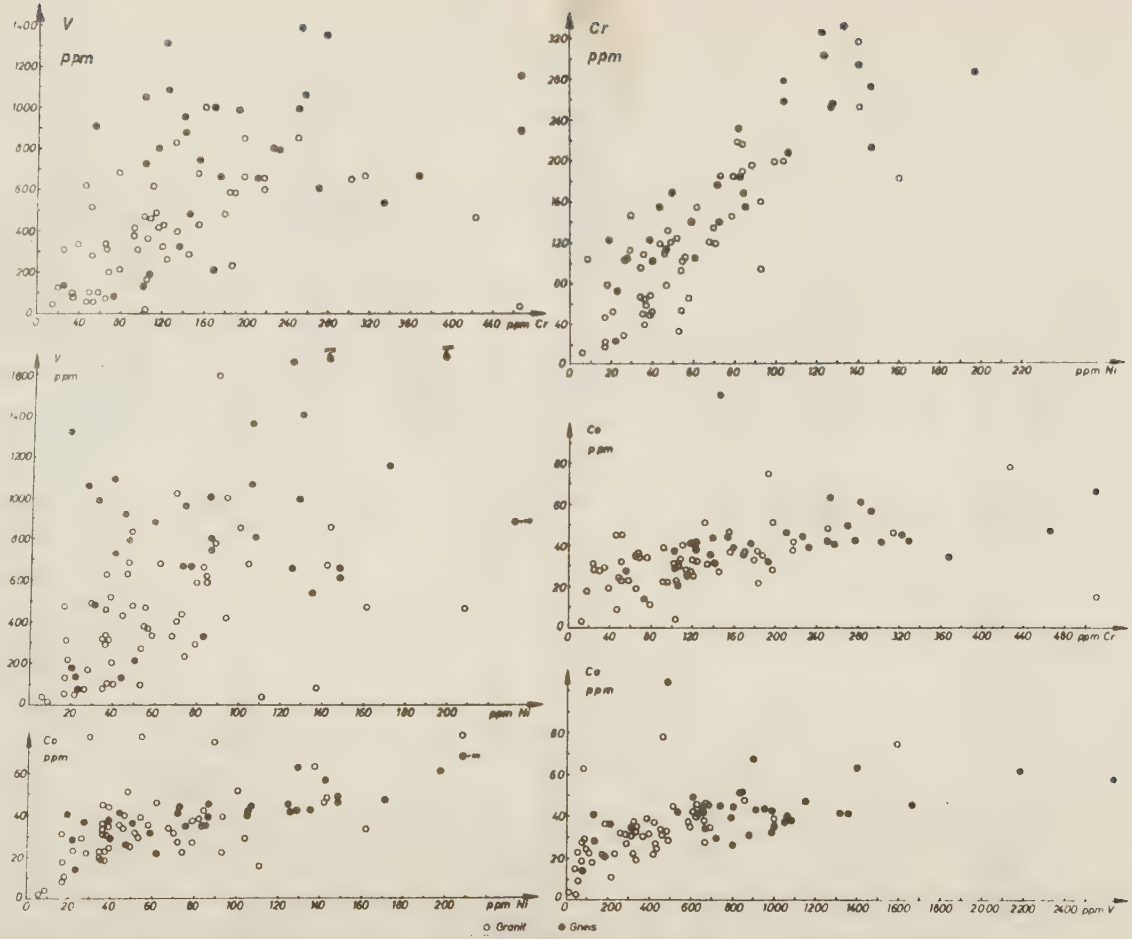


Fig. 5: Die gegenseitige Abhängigkeit der Elementpaare V-Cr, V-Ni, Co-Ni, Cr-Ni Co-Cr, Co-V in Biotiten.

2.2.4. Die in Biotiten gebundenen Mengen an Spurenelementen

Aus der Konzentration z eines Elementes im Biotit und aus dem Anteil y, den der Biotit im Gestein einnimmt, läßt sich die an Biotit gebundene Menge x eines Elementes im gesamten Gestein errechnen nach der Formel

$$x = \frac{zy}{100}k$$

Dabei ist k das Verhältnis der Dichten des Biotits und des Gesteines:

$$k = \frac{D_{Biotit}}{D_{Gestein}} \approx \frac{3,1}{2,7} = 1,2$$

Da der Biotitgehalt y eines Gesteines meist in Vol.-% angegeben wird, muß zur korrekten Ermittlung der im Biotit gebundenen Gesamtmenge eines Elementes der Umrechnungsfaktor k berücksichtigt werden, der Vol.-% Biotit zu Gew.-% Biotit in Beziehung setzt.

Ganz allgemein ist gerade die Ermittlung des Biotitgehaltes besonders mit Fehlern behaftet. Außerdem mußte im vorliegenden Falle zur Festlegung des Biotitgehaltes häufig auf Angaben aus der Literatur zurückgegriffen werden, die sich zwar auf das gleiche Vorkommen bezogen, nicht aber in jedem Falle auch auf den gleichen Aufschluß, aus dem die Probe stammte. Da k nahezu gleich 1 ist und die in den Rechnungen verwendeten Biotitgehalte mit großen Fehlern behaftet sind, würde auch die Berücksichtigung des

Faktors k das Ergebnis nicht verbessern. Deshalb wurde k = 1 in die Rechnung eingesetzt, so daß

$$x = \frac{z \cdot V}{100}$$

wird.

Tabelle 9 führt diese Werte für Granite und Gneise auf und gibt auch an, aus welchen Quellen die Angaben über den Biotitgehalt stammen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte können Aufschluß darüber geben, in welchem Maße ein bestimmtes Element im Biotit fixiert ist. Sehr instruktiv in dieser Hinsicht sind die Histogramme (Fig. 6), in denen Intervalle für x gegen deren Häufigkeit aufgetragen sind. In ihnen sind auch die mittleren Häufigkeiten der Elemente nach verschiedenen Autoren vermerkt. Aus diesen Darstellungen geht deutlich hervor, daß zumindest Sn, Zn und Co praktisch völlig an den Biotit gebunden sind, denn die Mittelwerte fallen mit den wahrscheinlichsten Werten zusammen. Die größten Diskrepanzen sind bei Ni, V, Cr und Cl zu finden. Gerade bei diesen Elementen sind sich aber die verschiedenen Autoren am wenigsten über die mittlere Häufigkeit einig. Cl, V und Cr gehen außerdem in bedeutenden Mengen in den Muskovit.

Die Fig. 7 gibt ein Histogramm der Häufigkeit von Biotit in Graniten. Das Maximum liegt bei Larsen's Angabe von 5 % Biotit für Granite (E.S.LARSEN, 1942). Bei der Analyse der diesem Diagramm zu Grunde liegenden Daten ergibt sich freilich, daß dies Maximum besonders von den

Graniten mit partiell umgewandeltem Biotit verursacht wird, dessen Häufigkeit durch eine punktierte Linie dargestellt wird. Ähnliche Histogramme für die Biotite aus Gneisen zu entwerfen, verbietet sich wegen der zu geringen Probenzahl.

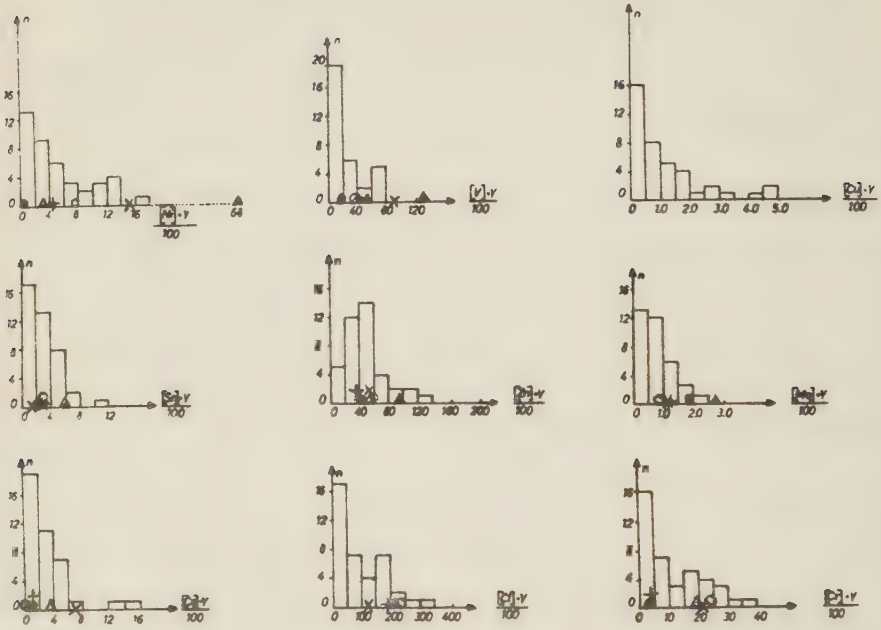


Fig.6: Häufigkeit der an Biotit gebundenen Gesamtmenge an Ni, V, Cu, Sn, Zn, Mo, Co, Cl, Cr und Häufigkeit dieser Elemente in Graniten nach verschiedenen Autoren:

▲ H.GROHMANN (1965)

o A.P.VINOGRADOV (1962)

• S.R.TAYLOR (1964)

▲ Tonschiefer (K.K.TUREKIAN und K.H.WEDEPOHL, 1961)

× Ca-reiche Granite (K.K.TUREKIAN und K.H.WEDEPOHL, 1961)

+ Ca-arme Granite " "

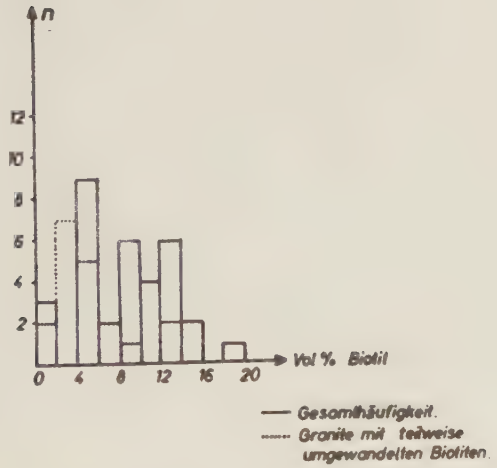


Fig. 7 Biotitgehalt in Graniten

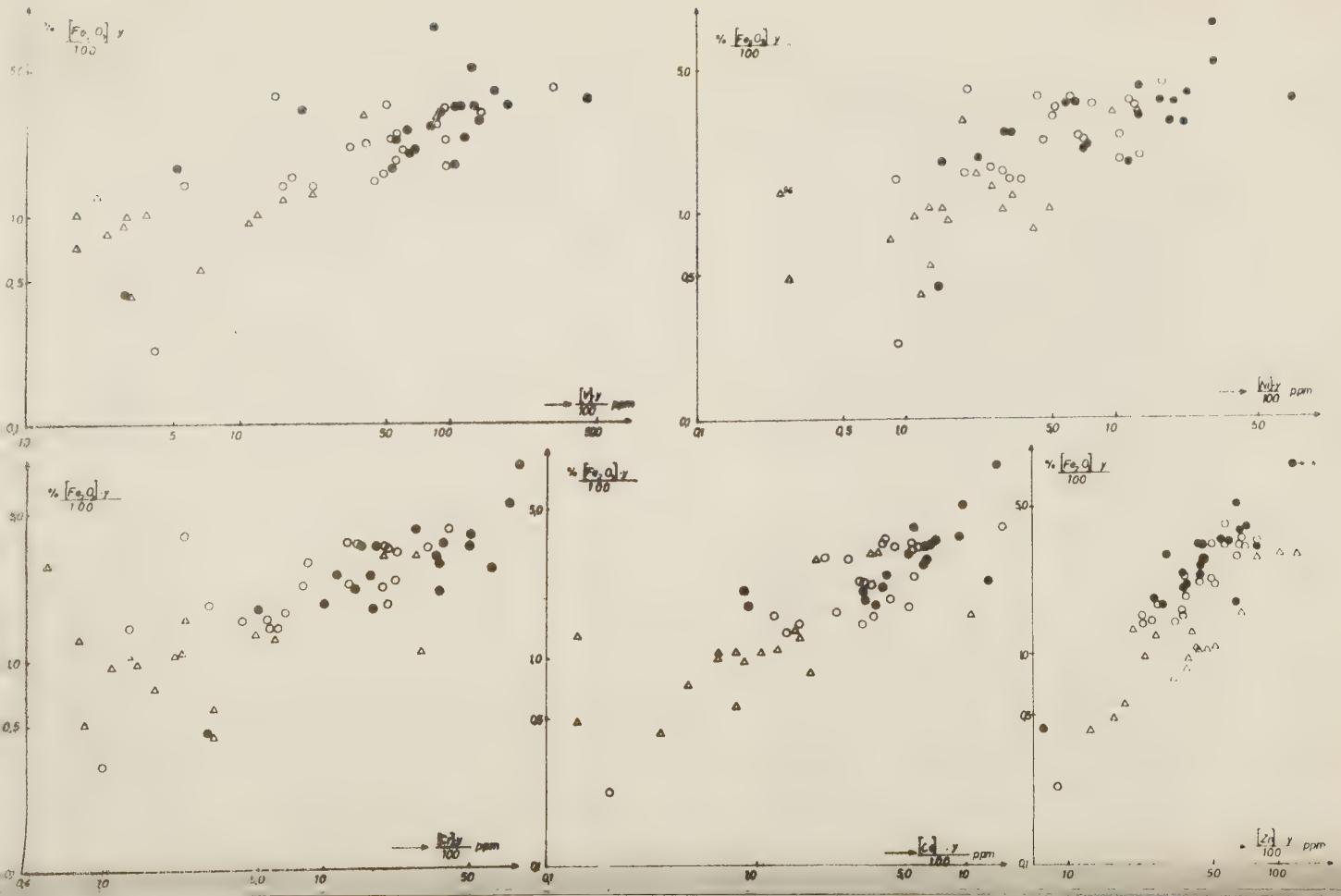
2.2.5. Korrelationen im Biotit und im Gestein

Nach den Untersuchungen P.KOLBE's und S.R.TAYLOR's (1966) an südafrikanischen und australischen Granodioriten, Graniten und Leukograniten nehmen Ni, Co, Cr und V eng mit Mg und Fe korreliert bei zunehmendem Fe- und Mg-Gehalt stark zu. Für die Elementpaare Mg-Cr und Mg-Co kommen M.H.CARR und K.K.TUREKIAN (1961, 1962) zu den gleichen Ergebnissen. Durch die Analysen ost- und südalpiner Granite und Granodiorite von H.GUNDLACH, F.KARL und G.MÜLLER (1967) werden diese Befunde bestätigt. Außerdem läßt sich für Zn analoges Verhalten zu den anderen genannten Elementen belegen.

Im Gegensatz zu den Korrelationen in den Graniten sind in den Biotiten Ni, Co, Cr und V negativ, nur das Zn positiv mit dem Fe korreliert. Das ist aber nur ein scheinbarer Widerspruch, der sich sofort löst, wenn man die auf Gesamtgestein umgerechneten Fe_2O_3- und Spurengehalte (Tabelle 9) gegeneinander aufträgt (Fig. 8). Man sieht, daß die positive Korrelation der Spurenelemente im Gesamtgestein mit dem Fe auch durch diese Analysen- und Umrechnungsmethode belegt werden kann. Daraus wird klar, daß diese positive Korrelation im Gesamtgestein nicht dadurch verursacht wird, daß der Granit oder Gneis noch Erze wie Magnetit enthält.

Der Grund für dieses auf den ersten Blick widersprüchliche Ergebnis liegt darin, daß ganz einfach Gesteine mit viel Biotit sowohl reicher an Fe als auch an Spurenelemen-

ten sind als solche mit wenig Biotit. In Abschnitt 2.2.6. wird dies ausführlich dargelegt werden. Fe-reiche Biotite nehmen im allgemeinen geringere Anteile am Gesamtgestein ein als Fe-arme. Wenn nun die Fe-Gehalte auf das Gesamtgestein umgerechnet werden, so sind die Gesteine mit den eisenreichsten Biotiten letzten Endes die eisenärmsten. Hinzu kommt, daß die eisenreichen Biotite geringere Konzentrationen an Spurenelementen enthalten, als die eisenarmen. In der Bilanz für das Gesamtgestein nehmen dann Ni, Co, Cr, V zusammen mit dem Eisen zu, obwohl sie sich im Biotit ganz entgegengesetzt verhalten (siehe Fig. 8 und 9).


% [Fe2O3] y / 100
[Vy] / 100 ppm
% [Fe2O3] y / 100
[Nb]y / 100 ppm
% [Fe2O3] y / 100
[Zr]y / 100 ppm
% [Fe2O3] y / 100
[Cr] y / 100 ppm
% [Fe2O3] y / 100
[Zn] y / 100 ppm

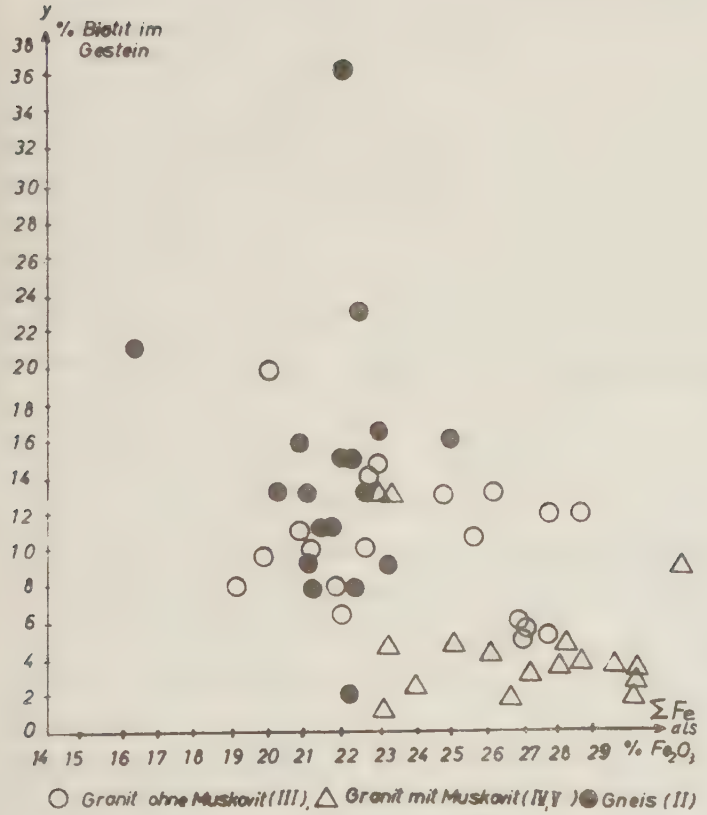


Fig.9 Der Fe-Gehalt (als Fe_2O_3) in Biotiten in Abhängigkeit von deren Anteil am Gestein

2.2.6. Zusammenhang zwischen Biotitgehalt eines Gesteines und der Spurenelementführung des Biotites

In den Graniten und Gneisen können, wie eingangs dargelegt, die Elemente Ni, Co, Cr, V, Zn, Sn und Cl fast nur in das Gitter des Biotits eintreten, während Pb, Cu und Mo auch in anderen Mineralen in wesentlichen Konzentrationen vorkommen. Mithin bestimmen also der Gehalt an Ni, Co, Cr, V, Zn, Sn und Cl im Biotit und der Anteil y, den dieser am Gesamtgestein einnimmt, ganz wesentlich die Gesamtkonzentration $x = z \cdot y/100$ eines Gesteines an diesen Elementen. Um zu prüfen, wie die Gesamtkonzentration x - oder vorsichtiger ausgedrückt: die im Biotit gebundene Menge - des jeweiligen Elementes von dem Biotitgehalt y der Gesteine abhängt, wurden die Werte für x errechnet (zusammengestellt in Tab. 9) und gegen y aufgetragen (Fig. 10 und 11).

Die Darstellungen lehren, daß die Gesamtmenge x eines im Biotit gebundenen Elementes ansteigt, wenn die Biotitmenge im Gestein wächst. Das ist durchaus nicht selbstverständlich, wenn man von den durch Mittelwertsrechnungen ermittelten Gehalten an Ni, Co, Cr, V, Zn, Sn, Cu, Mo, Cl in den Gesteinen ausgeht, die einem zunächst suggerieren, ein granitisches Gestein habe im allgemeinen eine von diesen Mittelwerten nicht wesentlich abweichende, also mehr oder weniger konstante Konzentration an diesen Elementen. Die darstellenden Punkte müßten sich dann um eine parallel zur y-Achse verlaufende Gerade anordnen, und die Konzentratio-

abelle 9: An Biotit gebundene Mengen $x = \frac{z \cdot y}{100}$ (z = Konzentration in Biotit, y = Vol.-% Biotit im Gestein) Fe (in % Fe_2O_3), Cl, Sn, Ni, Co, Cr, V, Zn, Mo (in ppm)

Q	y	Fe	Cl	Sn	Ni	Co	Cr	Cu	V	Mo	Zn
1	10,8	2,87	65	4,3	5,2	2,7	8,4	1,76	75	-	66
1	4,7	1,32	52	1	2,6	1,5	4,7	0,57	22	0,47	21
1	3,4	0,95	39	4	1,2	0,65	1,3	0,62	11	-	24
1	4,1	1,06	41	2	1,5	1,3	2,1	0,82	12	-	41
2	13	3	19,5	3,5	10	3,5	19	3,4	38	1,95	109
2	8	1,52	96	1,3	3,0	3,6	4,1	2,2	43	0,56	23
1	2,4	0,57	2,4	1,6	1,3	0,8	3,0	0,62	6,5	0,17	19
1	4,6	1,25	37	4,6	0,25	0,14	0,6	1,2	2,1	-	40
9	10	2,11	105	2,6	8,4	3,5	19	4,9	59	0,7	53
1	5,2	1,41	44	1,3	0,9	1,6	1,2	0,83	16	-	23
3	5,1	1,4	41	1,6	3,6	1,4	6	1,0	22	0,55	24
3	14,4	3,3	50	4,5	12	5,5	31	1,44	96	1,44	69
1	9,9	2,25	35	5,3	7,0	3,1	13,2	4,2	39	0,79	50
10	12,5	3,33	118	5,3	5,3	4,5	19	4,7	52	0,96	58
10	12,5	3,5	220	4,2	4,3	4	13	2,5	55	0,96	70
3	4,8	1,2	37	2,1	3,3	1,6	5,8	1,15	16	0,34	27
2	13	3	1	4,2	13,6	3,6	25,8	0,78	87	1,04	129
4	1,6	0,48	10,2	0,8	0,27	0,14	0,75	0,22	0,86	0,3	17
4	2,4	0,72	8,2	0,38	0,84	0,46	1,6	0,31	1,7	0,22	32,5
11	13	3,45	180	6,9	7,3	3,9	14	0,39	48	1,17	83
11	16	3,42	170	4,2	17	7	36	1,1	130	1,3	62
12	8,5	2,2	110	2,9	4,6	3,3	8	0,34	33	0,85	43
11	16	3,35	170	3,9	20	6,6	48	1,9	105	1,3	83
11	13	3,25	93	1,4	8	6	20	15,7	89	1,44	51
3	3,5	1,03	14	1,3	1,3	0,8	2	0,52	3,7	0,42	53
5	5,6	1,52	84	3	1,95	1,2	5,4	0,17	17,4	0,56	37
5	6	1,62	170	3,2	2,6	2,4	6,6	0,30	38	0,60	36
2	3	0,82	39	0,27	4,1	1,9	nb	0,12	2,4	0,33	38
2	3	0,91	32	0,33	1,6	0,87	1	0,15	2,7	0,36	37
2	3,7	1,02	37,5	1,1	2,9	1,05	1,2	0,87	2,9	0,32	44

Fortsetzung der Tabelle 9

Nr.	Q	y	Fe	Cl	Sn	Ni	Co	Cr	Cu	V	Mo	Zn
207	6	6,7	1,74	87	1,5	2,3	0,9	4,9	0,11	5	0,33	67
210	6	11,7	3,9	124	3,9	2,0	2,1	2,2	0,23	14,4	1,64	108
212	6	23	5,2	180	4,1	31	9,7	76	0,92	124	2,3	67
214	6	16	4	930	1,44	13,6	5,6	27	0,32	160	1,44	74
215	6	15	3,3	450	1,2	6,0	4,3	15	0,15	109	1,5	44
216	6	15	3,32	650	4,5	6,6	6,1	17,8	0,45	19,5	1,35	46
218	6	21	3,42	200	6,1	75,4	14,1	137	0,21	188	1,26	55
220	6	9,5	2,0	133	4,3	7,2	3,2	35	0,76	64	0,66	37
221	6	13	2,75	205	2,6	19,2	6,4	35	0,65	80	0,91	47
222	6	11	2,36	165	1	3,3	12,6	16,4	4,1	53	0	45
223	6	13	2,64	356	2,2	22	6,1	60,5	2,1	150	1,04	44
224	6	11	2,3	225	7,4	11	5,7	21,8	0,11	94	0,77	37
226	6	8	1,74	345	2,2	11,4	5,3	20	0,08	94	1,1	29
228	6	4,4	1,02	nb	1,14	4,9	0,66	28,5	0,96	1,7	1,32	48
229	7/6	16,4	3,75	345	3,4	23	9,3	48	0,16	450	1,3	69
230	6	2	0,44	420	0,56	1,46	0,88	2,8	0,02	19	0,22	7,8
232	6	14	3,18	168	3,5	13	5,5	22,2	0,42	140	1,54	71
234	6	20	4,02	164	4,4	17,8	15	39	1,8	320	2,2	58
237	6	1	0,23	19,5	0,3	0,9	0,2	0,9	0,23	4	0,10	9
238	6	9,5	1,7	280	3,2	13,5	4,4	29	0,38	64	0,57	39
242	6	6,5	1,3	182	1,7	3,1	3,3	5,5	0,26	5,4	0,39	33
245	8	11	2,7	160	2,4	3,0	4,1	11,4	0,33	116	0,88	37
246	8	8	1,76	100	3,5	1,5	3,3	9,3	1,44	106	0,48	27
247	8	13	2,5	127	1,3	13,6	5,2	33,4	1,3	138	1,28	31
248	8	8	1,1	56	0,4	11,8	3,7	17,3	0,16	52	0,40	29
249	8	9	2,1	98	1,1	7,7	4,0	14	0,54	67	0,90	38
251	6	36,5	3,1	2200	9,8	31,1	14	84	1,46	290	1,80	265
252	6	1,5	0,43	165	0,4	1,2	0,35	3,8	0,11	3,7	0,13	13
257	6	9	2,79	880	10	1,8	1,9	0,5	1,53	0,5	0,99	85

Q Quelle für Angabe des Biotitgehaltes: 1 G.MÜLLER (1966). - 2 G.FISCHER (1965). - 3 aus chem.Anal.berechnet, Anal. K.FABIAN u. W.PRODINGER (1962). - 4 H.STRUNZ (1953/55). - 5 G.TROLL (1964). - 6 eigene Auszählung. - 7 R.METZ (1964). - 8 H.TOBSCHALL (1966). - 9 A.KÖHLER u. A.MARCHET (1941). - 10 W.RICHTER (1965). - 11 G.HERGET (1963). - 12 G.KRAUS (1962).

nen z im Biotit müßten mit steigendem Biotitgehalt fallen, wie es W.P.PETROW et al. (1965) für Gneise des Ladogagebietes gefunden hatten. Daß diese Vermutung zumindest für Ni, Co, Cr und V nicht zutreffen kann, zeigt schon die starke Korrelation und Kovarianz dieser Elemente untereinander in den Biotiten aus Graniten und Gneisen. Das Verhältnis Ni/Cr ist beispielsweise nach der Steigung der Regressionsgeraden fast immer nahe 1:2. Da dieses Verhältnis im Biotit konstant bleibt, müssen sich also die Absolutmengen x dieser Elemente in einem Gestein erhöhen, wenn der Biotitgehalt y anwächst. Auf dem doppelt logarithmischen Papier ordnen sich die darstellenden Punkte um eine Gerade, die Regressionsgerade. Sie hat die Form:

$$Y = a + bX$$

mit $Y = \lg y$; y = Prozentsatz Biotit im Gestein

$X = \lg x$; $x = z \cdot y/100$ = Gesamtmenge des im Biotit gebundenen Elementes;

z = Konzentration des Elementes im Biotit;

a = const.

b = Regressionskoeffizient = Steigmaß der Geraden

Zur Errechnung der Regressionsgeraden wurden nur die Werte für Biotit aus Graniten ohne Muskovit (Gruppe III) und aus Gneisen (Gruppe II) verwendet, die anderen aber auch in die Diagramme eingetragen. Wie es nach den Korrelationen für Ni, Co, Cr und V in den Biotiten zu erwarten ist, und

wie die Anordnung der Punkte in den Diagrammen lehrt, ist es berechtigt, für die Elemente der Biotite aus Graniten und aus Gneisen gemeinsame Regressionsgeraden zu ermitteln. In Tab. 10 sind die Gleichungen dieser Geraden mit ihren Korrelationskoeffizienten zusammengestellt. Die Gleichungen können auch in logarithmischer Form geschrieben und umgeformt werden:

$$\lg y = a + b \lg x$$

$$x = y^{1/b} 10^{-a/b}$$

oder

$$\lg y = a + b \lg zy/100$$

$$\lg y = a + b \lg z + b \lg y - b \lg 100$$

$$\lg z = (1/b-1) \lg y + 2 - a/b$$

$$z = y^{1/b-1} \; 10^{2-a/b}$$

Somit ist ein einfacher Zusammenhang zwischen der an Biotit gebundenen Gesamtmenge x eines Spurenelementes und dem Biotitgehalt y eines Granites oder Gneises sowie zwischen der Konzentration z dieses Elementes und dem Biotitgehalt y gegeben. Tabelle 10 enthält die Regressionsgeraden mit ihren Korrelationskoeffizienten und die zugehörigen x- und z-Werte.

Die Aussage der Tab. 10 lautet also, daß ein Gestein an allen dort aufgeführten Elementen umso reicher ist, je mehr Biotit es enthält: Zu einer bestimmten Biotitmenge y eines Gneises oder Granites (einer Schmerlze) gehört eine bestimmte Menge x an Ni, Co, Cr, V, Zn und Sn. Für Cu und Cl hat diese Formulierung allerdings nur geringen

Tabelle 10: Zusammenhang zwischen Gesamtkonzentration x eines im Biotit gebundenen Elementes, seiner Konzentration z im Biotit und der Biotitführung eines Gesteines

$\lg y = 0{,}57 + 0{,}50 \lg x$; $r = 0{,}79$; $x = 1/13{,}9\ y^{2}$; $z = 7{,}25\ y$
$\lg y = 0{,}56 + 0{,}72 \lg x$; $r = 0{,}92$; $x = 1/6\ y^{1{,}39}$; $z = 16{,}6\ y^{0{,}39}$
$\lg y = 0{,}46 + 0{,}46 \lg x$; $r = 0{,}81$; $x = 1/10\ y^{2{,}17}$; $z = 10\ y^{1{,}17}$
$\lg y = 0{,}10 + 0{,}50 \lg x$; $r = 0{,}78$; $x = 1/1{,}6\ y^{2}$; $z = 63\ y$
$\lg y = 0{,}70 + 0{,}69 \lg x$; $r = 0{,}76$; $x = 1/10\ y^{1{,}42}$; $z = 10\ y^{0{,}42}$
$\lg y = 0{,}13 + 0{,}53 \lg x$; $r = 0{,}73$; $x = 0{,}57\ y^{1{,}88}$; $z = y^{0{,}88}.56{,}2$
$\lg y = 1{,}01 + 0{,}16 \lg x$; $r = 0{,}34$
$\lg y = 0{,}50 + 0{,}04 \lg x$; $r = 0{,}88$
$\lg y = 0{,}36 + 0{,}29 \lg x$; $r = 0{,}44$

Aussagewert, da die Korrelationskoeffizienten r niedrig sind. Beim Mo verläuft die Gerade parallel zur x-Achse, so daß kein Zusammenhang zwischen Biotitgehalt und Molybdänkonzentration des Gesteines zu erkennen ist. Die Zunahme an Spurenelement im Gestein erfolgt überproportional, denn es ist allgemein

$$x = y^{1/b}{}_{10}{}^{-a/b}$$

wobei der Exponent von y

$$1/b > 1$$

ist. Beispielsweise vervierfacht sich die Gesamtmenge x des an den Biotit gebundenen V, wenn sich die Biotitmenge verdoppelt. Daß es sich nur um eine Regel, wenn auch eine gut zutreffende, handelt, zeigen die Diagramme der Fig. 10-11.

Diese Beziehungen zwischen Spurenelementführung eines Gesteines und seinem Biotitgehalt beschränken sich nicht auf die in dieser Arbeit untersuchten Proben, sondern können verallgemeinert werden. Um dieses zu belegen, wurden Beispiele aus der Literatur herausgesucht (zusammengestellt in Tab. 11) und als Kreuze mit in die Diagramme (Fig. 10-11) eingetragen. Nur beim Sn gibt es Unterschiede: Es ist nach P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) unabhängig vom Biotitgehalt in den granitischen Gesteinen konstant. E.SCHROLL (1966) allerdings erwähnt, daß quarzdioritische bis granodioritische, also biotitreiche Gesteine oft 3-4-fach höhere Sn-Konzentrationen haben als Normalgranite. Für das Zn fehlen Angaben mit Modalanalysen. Aus der Arbeit von G.W. PUTMAN und C.W.BURNHAM (1963) sowie der von H.GUNDLACH, F.KARL und G.MÜLLER (1967) über ost- und südalpine Granite, läßt sich aber folgern, daß Zn ebenfalls zunimmt, wenn der Biotitgehalt wächst.

J.C.HUNZIKER (1966) fand, daß V und z.T. auch Ni eine Zunahme im Biotit bei gleichzeitiger Zunahme im Gestein aufzuweisen hatten, dies aber seiner Meinung nach nicht für Cr und Co zutrifft. Wenn man die Co-und Cr-Werte in die Diagramme einträgt, so passen sie sich gut in das allgemeine Bild ein, so daß seine Ansicht hierdurch nicht bestätigt wird. Für das Ni hatte auch V.I.SERYKH (1964) gefunden, daß sich der Ni-Gehalt in den Graniten vermindert, je weniger Biotit sie enthalten, und daß die Ni-Konzen-

abelle 11a: Biotitgehalt und Spurenelementführung der Granite der Snowy Mountains Area, Australien nach P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966)

iginal Nr.	Vol.-% Biotit	Vol.-% Muskovit	Cr	Ni	Sn	Co	Cu	V
5	2	1	3,2	1	3,5	1	2,0	2-3
6	2	-	3,5	1	2,9	1	2,2	4,6
7	1-2	-	2,9	1	3,0	1	1	2
8	3	-	4,3	1	3,2	1	4,6	9,4
9	3	-	5,0	1	3,5	1	2,3	9,4
10	3	Sp.	4,7	1	4,0	-	1	5,0
11	2-3	-	2,8	1	3,9	1	-	3,7
12	2-3	-	4,3	1	4,1	1	1	5,2
13	25	-	34	18	2,8	11,8	15	87
14	10-15	-	8,2	2	2,9	6,1	3,5	63
15	12	5 % H	10,6	2	2,7	8,7	6	60
16	15-20	1	32	18,6	2,9	16,9	16,2	56
17	15	1	31,5	19	3,7	15,7	18,5	50
18	15-20	2	37	22	3,7	15,5	14,8	52
19	20	Sp.	61	29	3,0	19,8	23	75
20	15	Sp.	31	12,8	2,7	8,5	19,3	54
21	20	-	52	26,5	3,0	19,5	24	82
22	20-25	-	47	24	2,2	17,5	27	65
23	15-20	-	45	17,1	2,8	10,1	51	66
24	15-20	-	84	9	3,3	15,4	24,5	86
25	10-12	-	36	11,6	2,5	10,6	12,5	75
26	10-15	1-2	32	20	4,1	15,5	12	51
27	15-20	4 % H	24	10,6	2,5	14,2	14,6	115
28	10-15	-	24,5	17,3	3,4	13,8	10,5	46
29	7	2; 1 % E	8,0	7,4	3,2	4,5	1,7	25

. Spuren
Hornblende
Epidot

Tabelle 11b: Biotitgehalt von Gneisen und Spurenelementführung der Biotite nach J.C.HUNZIKER (1966)

Original-Nr.	Vol.-% Biotit	V	Co	Ni	Cr
1160a1	25	140	25	17	50
1170a1	22	90	15	6	0
1200a1	22	110	0	40	100
1232	17,2	90	16	8	0
1217b	9,4	90	25	15	0
1088	21,4	90	17	13	50
1147	17,7	80	0	45	0
1217a	15,6	25	25	0	15
1238	13	60	0	55	0
1239	13	35	0	5	27
1086b	24	120	0	7	60
1231	2,6	50	0	55	0
1103	4,1	95	0	15	30
1194	4,1	0	0	10	35

trationen im Biotit nicht von der kristallchemischen Ähnlichkeit dieses Elementes mit Fe^{2+} und Mg^{2+} bestimmt werden, sondern von den thermodynamischen Bildungsbedingungen des jeweiligen Biotites. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann diese Feststellung auch auf die anderen Elemente Co, Cr, V, Zn und Sn ausgedehnt werden. Damit reduziert sich die Frage, wodurch die Gehalte an diesen Elementen im Biotit bestimmt werden, auf die Frage nach dem Mechanismus, der ein Gestein biotitärmer oder biotitreicher macht.

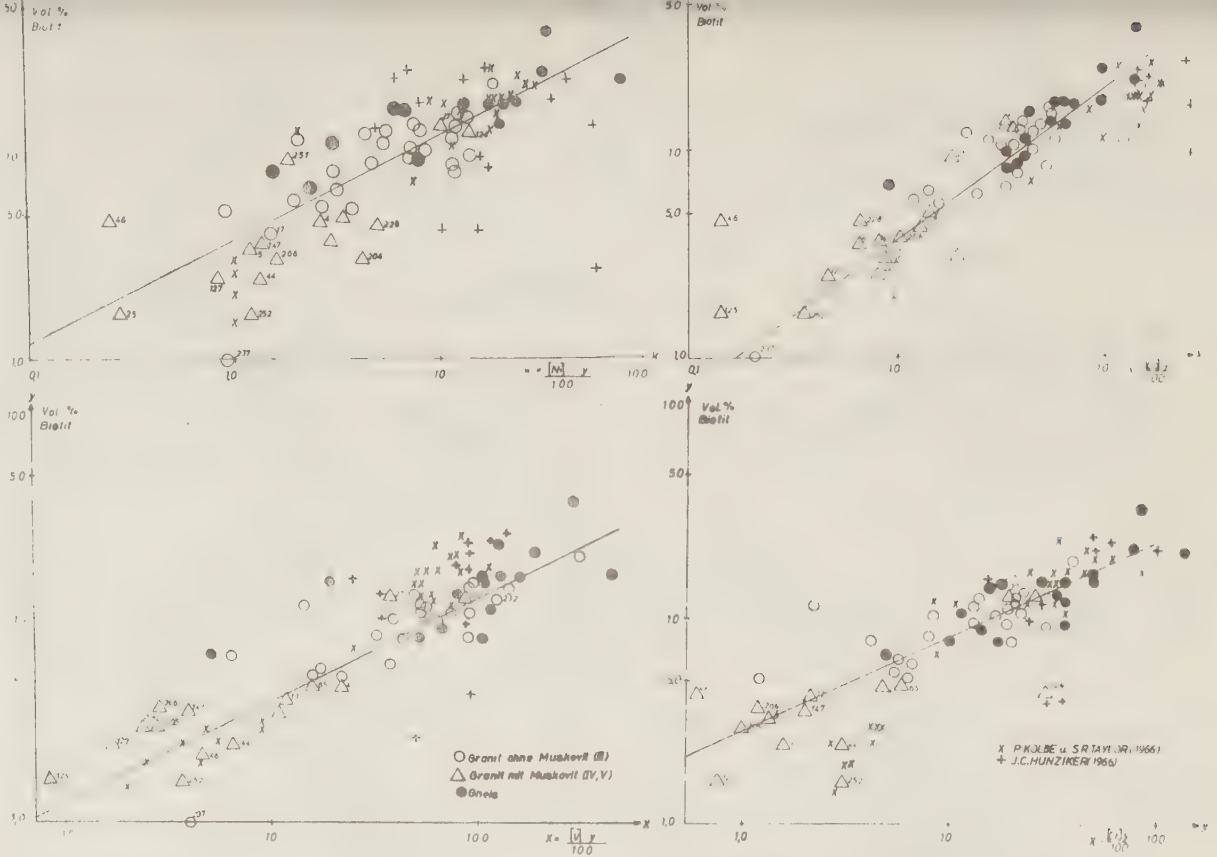


Fig.10: Im Biotit gebundene Mengen Ni, Co, V, Cr in Abhängigkeit vom Biotitanteil des Gesteines.

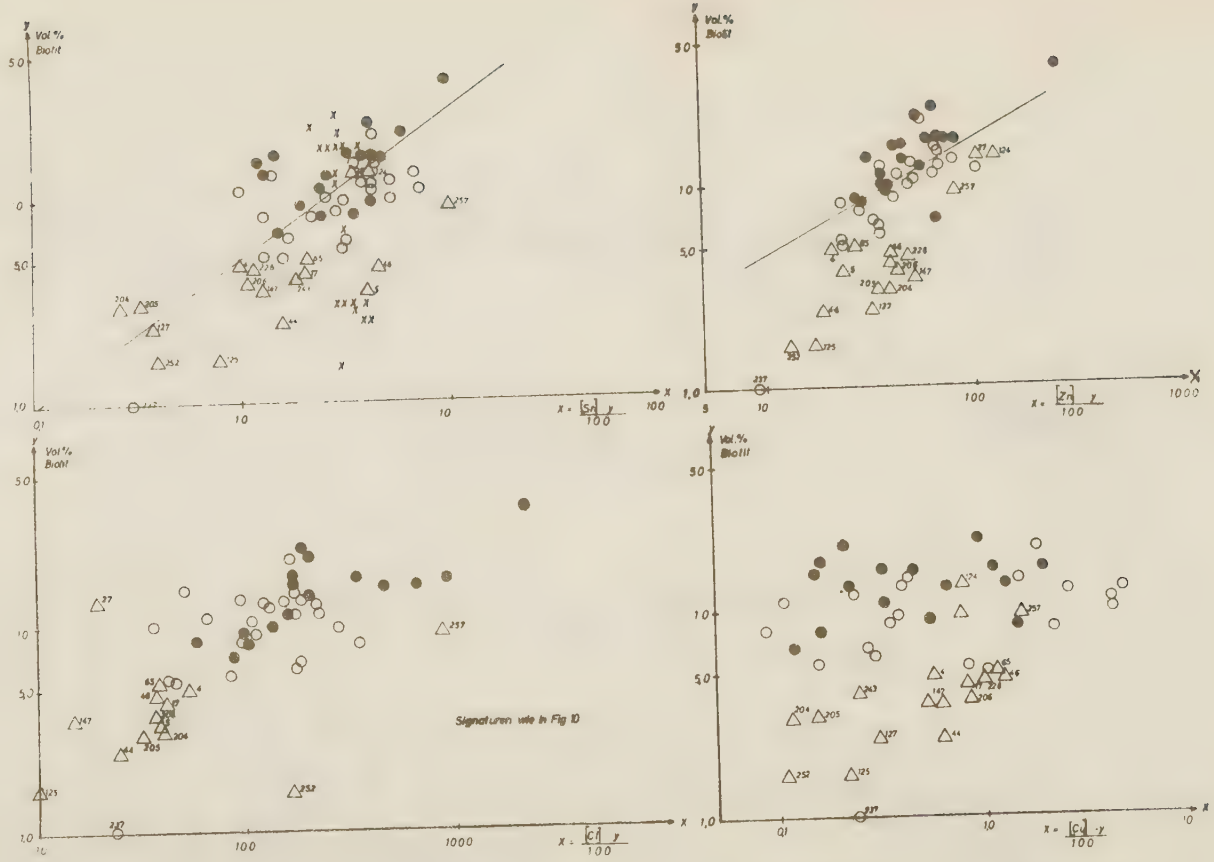


Fig.11: Im Biotit gebundene Mengen Sn, Zn, Cl, Cu in Abhängigkeit vom Biotitanteil des Gesteines

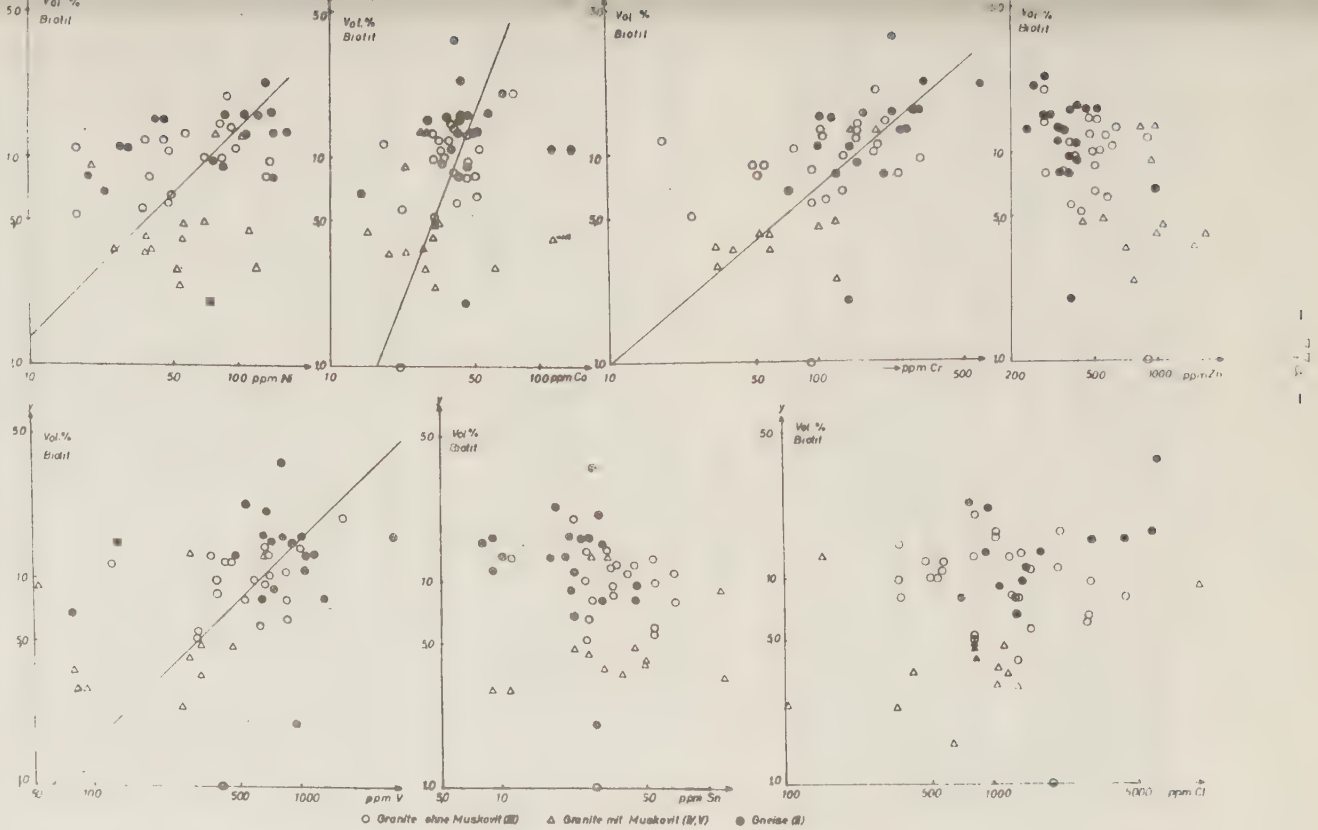


Fig.12: Abhängigkeit der Konzentration an Ni, Co, Cr, V, Zn, Sn, Cl im Biotit vom Biotitgehalt des Gesteines.

Nach den in Tab.10 aufgeführten Werten für z müßte eine Voraussage über den Spurenelementgehalt eines Biotites möglich sein, sofern man nur seinen Anteil am Gesamtgestein kennt. Es kann sich natürlich nicht um eine exakte Voraussage handeln, sondern nur um die Bestimmung der Größenordnung. In welchem Maße das möglich ist, zeigen die Fig. 12-13, in denen die Biotitgehalte y der einzelnen Gesteine und die Gehalte an Spurenelementen z der Biotite gegeneinander aufgetragen sind. Die Geraden stellen die Abhängigkeit

$$z = y^{1/b} \cdot 10^{2-a/b}$$

dar. Man sieht, daß die Regel für Ni, Co, Cr und V anwendbar ist, aber für Zn und Sn nicht. Hier sei daran erinnert, daß in den Biotiten die erstgenannten vier Elemente positiv miteinander, aber negativ mit dem Fe korreliert sind, daß aber Sn schwach und Zn stark positiv mit dem Fe korreliert sind. Es ist also zwischen Ni, Co, Cr und V einerseits und Zn und Sn andererseits wiederum entgegengesetztes Verhalten zu beobachten. Dieses zeigt sich zwar nicht in der Korrelationsrechnung, wohl aber deutlich in der Fig.11, in der Zn und Sn die Tendenz haben, besonders reichlich in die Biotite eingebaut zu sein, die nur einen geringen Anteil des Gesamtgesteines ausmachen. Andererseits findet man die niedrigsten Zn- und Sn-Konzentrationen in den Biotiten, deren Anteil am Gestein hoch ist. Trotzdem müssen die Geraden auf Fig. 8 positive Steigung haben, denn die Abnahme der Sn- und Zn-Konzentrationen ist geringer als

die Biotitzunahme. Eine ähnliche Feststellung trafen auch G.W.PUTMAN und C.W.BURNHAM (1963), die eine ausgeprägte Zn-Zunahme in den Mg-Fe-Mineralen mit "zunehmend granitischem Charakter des Gesteines" bei abnehmender Zn-Konzentration des Gesamtgesteines fanden. Ni, Co, Cr und V verhalten sich gerade umgekehrt. Dieses ist ein Beispiel dafür, daß man sich bei der Auswertung der Daten nicht allein auf die Rechnung verlassen darf.

2.2.7. Deutung der Untersuchungsbefunde: Naturbeobachtungen und ihre Anwendung auf die Untersuchungsbefunde

Die bisherigen Ergebnisse für Biotite aus Graniten und aus Gneisen lassen sich in drei Punkten zusammenfassen:

1. Biotite aus Graniten sind reicher an Fe, Zn und Sn als solche aus Gneisen, aber sie enthalten weniger Ni, Co, Cr und V als diese.
2. In den Biotiten sind Ni, Co, Cr und V positiv miteinander, aber negativ mit Fe korreliert. Zn ist positiv mit Fe korreliert; ebenso, aber schwächer das Sn.
3. Während die Konzentration an Fe abnimmt, wachsen die Konzentrationen an Ni, Co, Cr und V im Biotit, wenn sein Anteil am Gesamtgestein zunimmt. Bei Zn und Sn dagegen herrscht der umgekehrte Trend vor.

Wie alle diese Befunde mit der Naturbeobachtung bei anderen Autoren übereinstimmen, soll im Folgenden gezeigt werden:

Für die Deutung des Eisenreichtums der Biotite aus Graniten sind Beobachtungen von E.W.HEINRICH (1946) und A.E.J.ENGEL und C.G.ENGEL (1960) aufschlußreich: (FeO + MnO) nehmen im Biotit auf Kosten des MgO von ultrabasischen Gesteinen über Basalte, Gabbros, Diorite, Schiefer und Gneise zu Graniten und Pegmatiten zu. Wenn man die Schiefer und Gneise aus der Reihe herausnimmt, so hat man eine Gesteinsfolge vor sich, wie sie durch fraktionierte Kristallisationsdifferentiation entstehen kann. Es entspricht

der allgemeinen Beobachtung, daß in einer Ausscheidungsfolge das Mg in die Silikate, die auch Fe^{2+} aufnehmen können (z.B. Olivin), zunächst bevorzugt eingebaut und so aus der Schmelze herausgenommen wird. Dies gilt auch für den Biotit (W.A.DEER, 1937; S.R.NOCKOLDS, 1947; N.SEN, S.R. NOCKOLDS und R.ALLEN, 1959). Wenn diese Minerale von der Schmelze getrennt werden, kann sich mit fallender Temperatur kein neues Gleichgewicht einstellen. Es tritt Differentiation ein, und die Kristalle müssen immer eisenreicher werden, je später sie ausgeschieden werden.

Die Spurenelemente Ni, Co, Cr und V liegen allgemein in höheren Konzentrationen in den Mg-reicheren Biotiten vor. Sie werden in einer Ausscheidungsfolge vor dem Fe bevorzugt (L.R.WAGER und R.L.MITCHELL, 1951; N.SEN, S.R. NOCKOLDS und R.ALLEN, 1959). Umgekehrt reichern sich Zn und Sn in niedrig schmelzenden Magmen an und sind positiv mit dem Fe korreliert. Als weitere Bestätigung für dieses Verhalten kann eine Beobachtung von G.W.PUTMAN und C.W.BURNHAM (1963) angesehen werden: In den Fe-Mg-Mineralen granitischer Gesteine (keine reinen Biotitpräparate) finden sich abnehmende Konzentrationen an Ni, Co, Cr und V je mehr der "granitische (saure) Charakter" des Gesteines zunimmt. Umgekehrt, aber stark ausgeprägt, ist diese Gesetzmäßigkeit beim Zn; für Sn fehlen genügend Angaben.

Alle diese Beobachtungen gelten für eine magmatische Differentiation. Die gleiche Verteilung der Elemente in

den magmatischen Gesteinen müßte sich aber auch ausbilden bei langsamer Erhitzung von durchschnittlichem Krustenmaterial (K.B.KRAUSKOPF, 1967).

Die Reihenfolge des Einbaus der Elemente in die Gitter der Minerale ist abhängig von der Bindungsstärke. Bei dem der magmatischen Differentiation entgegengesetzten Vorgang der partiellen Anatexis gehen dann bevorzugt die Elemente in die Erstschmelze, die am wenigsten stark gebunden sind. So kann die gleiche Abfolge wie bei einer Differentiation entstehen, nur mit umgekehrter Reihenfolge.

Für die Entstehung der granitischen Gesteine kommt fraktionierte Kristallisationsdifferentiation und besonders Anatexis in Frage (H.G.F.WINKLER, 1966). Bei der Anatexis werden hochmetamorphe Gesteine ganz oder teilweise aufgeschmolzen. Wenn eine Teilschmelze entsteht, kann dies entweder an ihrem Entstehungsort bleiben, und es entsteht ein Migmatit, oder sie kann im Druckgradienten vom kristallinen Rest abgetrennt werden und intusionsfähige Masse bilden. Der kristalline Rest enthält besonders die Mg-Fe-reichen Minerale, an die auch die Spurenelemente gebunden sind. Die partielle anatektische Schmelze führt immer nur einen kleineren Anteil Biotitkomponente als das Ausgangsgestein. Diese ist außerdem eisenreicher als der ursprüngliche Biotit (H.P.EUGSTER und D.R.WONES, 1958). Zurück bleibt das Mg in einem veränderten, Mg-reicheren Biotit oder in dem in den dunklen Lagen der Migmatite häufigen Cordierit.

Wieviel Biotitkomponente in die Schmelze geht, hängt ganz wesentlich davon ab, wie weit die Temperatur der Schmelze über die Solidustemperatur ansteigt. H.v.PLATEN (1965) mußte die Temperatur einer granitischen Schmelze bei 2000 bar H_2O-Druck um 85°C über die Solidustemperatur erhöhen, um zusätzlich zu den schon vorhandenen 4 % Biotitkomponente noch weitere 6 % aufschmelzen zu können. Durch die Temperatur der Schmelze wird auch - bei gleich bleibendem O_2-Partialdruck - der Fe-Gehalt der Biotitkomponente beeinflußt: Je niedriger die Temperatur, desto höher ist der Fe-Anteil (EUGSTER und WONES, 1958). So läßt sich erklären, daß die Biotite aus Pegmatiten, also aus den niedrigtemperierten Restschmelzen die eisenreichsten sind. Bei fortschreitender Anatexis wird sich dann die umgekehrte Reihenfolge wie bei der Differentiation ausbilden. Dementsprechend findet man die eisenreichsten Biotite in den Graniten mit wenig Biotit und umgekehrt. Als Beispiel sollen die Proben 55 und 57 des Freistädter Granodiorites dienen: Der Kerntyp enthält 5,1 % Biotit mit 27,7 % Fe_2O_3, der Biotit des Randtyps macht 14,4 % des Gesteines aus und enthält 22,9 % Fe_2O_3. Der Eisengehalt der Biotite zeigte auch eine starke negative Korrelation zu den Elementen Ni, Co, Cr und V, was auch zu dem Befund paßt, daß diese Elemente in umso höheren Konzentrationen im Biotit vorliegen, je reicher an diesem Mineral ein Granit ist. Ein Granit, der wahrscheinlich nicht durch partielle, sondern durch

vollständige Anatexis entstanden ist, ist der Weinsberger Granit. Es erfolgt ein lückenloser Übergang von Perlgneis über Grobkorngneis zum Weinsberger Granit (G.FUCHS, 1962). Es ist unmöglich, anzugeben, wo der Gneis aufhört und der Granit anfängt. Die Schmelze muß an ihrem Entstehungsort geblieben sein. Sie war biotitreich; dementsprechend sind auch die Spurenelementgehalte im Biotit hoch (Proben 60 und 61). Der Fe-Gehalt allerdings ist in diesem Beispiel ebenfalls hoch. Häufig zeigen Granite ganz deutlich Zeichen der Assimilation entweder von Paramaterial oder von basischen Gesteinen. Wenn eine granitische Schmelze solches Fremdmaterial nicht bloß umschließt, sondern tatsächlich assimiliert, wird ein biotitreicher Granit entstehen. Aber auch zu dieser Assimilation muß die Temperatur der Schmelze wesentlich über der Solidustemperatur liegen, also die gleichen Bedingungen erfüllen, die auch sonst für die Entstehung biotitreicher Magmen Voraussetzung sind. Als Beispiel möge die Probe 232 aus dem Steinbruch am Goldebühl im Granit von St.Blasien genannt werden: Zahlreiche biotitreiche Schollen wurden weitgehend assimiliert, der Granit ist biotitreich; der Biotitgehalt beträgt 14 %, der Biotit enthält 22,7 % Fe_2O_3 und hohe Spurenelementkonzentrationen.

Bei den Gneisen bestehen, wenn auch mit größerer Streuung (siehe Fig. 11) die gleichen Beziehungen zwischen Reichtum an Biotit und dem Gehalt an Spurenelementen in

ihm wie bei den Graniten. Die hier untersuchten Proben sind mit einer oder zwei möglichen Ausnahmen (Proben 214 und 216) Paragneise, also hochmetamorphe Äquivalente von Sedimentgesteinen. Die Zusammensetzung der Sedimente - abgesehen von den chemischen - schwankt stark je nach der Art und Herkunft des abgelagerten Detritus.

Spurenelemente können nicht nur durch den Detritus ins Sediment gelangen, wie z.B. die starke Zunahme des V-Gehaltes von Tonen mit anwachsendem Bitumengehalt erweist, auch vulkanische Exhalationen und untermeerische chemische Verwitterung können eine Rolle spielen (K.H.WEDEPOHL, 1967a). Die Sedimente enthalten immer einen Anteil an mafischen Bestandteilen, welche die Hauptträger des Mg und Fe und eines hohen Prozentsatzes der Spurenelemente sind. Wenn dieses Sediment p-T-Bedingungen unterworfen wird, welche die Entstehung von Biotit zur Folge haben, so wird sich - genügend K_2O und H_2O vorausgesetzt - eine diesem mafischen Anteil entsprechende Menge Biotit in dem neuen Metamorphit bilden, welcher auch die Spurenelemente in sich aufnimmt. Unter der Voraussetzung, daß im allgemeinen in den mafischen Anteilen die Gehalte an Ni, Co, Cr und V in einem bestimmten Verhältnis zu ihrem Gehalt an Mg und Fe, den Bausteinen des Biotits, stehen, muß eine ähnliche Gesetzmäßigkeit für die Biotite bestehen, wie sie gefunden wurde.

In den granitischen Restmagmen der großen Gabbrokomplexe hängt der Biotitgehalt natürlich vom Grad der

Differentiation ab. Mithin kann man aus den Spurenelementen im Biotit nicht ablesen, ob ein Granit anatektisch gebildet wurde, ein Produkt der Differentiation darstellt oder auch noch assimilierte Anteile besitzt. Deshalb kann auch nicht auf sein Ausgangsmaterial geschlossen werden. In den Biotiten der Granite werden allenfalls verschiedene Stadien der Granitentwicklung abgebildet, und man kann nur sagen, ein Granit führt mehr oder weniger viel Biotit, und daraus seine Schlüsse ziehen.

2.2.8. Spurenelemente im Biotit von Graniten und Lagerstätten

Es fehlt in neuerer Zeit nicht an Versuchen, mit Hilfe der Spurenelementgehalte eines Granitplutons oder einzelner seiner Minerale die Aussicht zu erkunden, genetisch mit diesem Pluton verbundene Lagerstätten zu erklären oder zu entdecken. Unter den in dieser Hinsicht interessanten Mineralen wurde besonders der Biotit erforscht.

Die Voraussetzung, von der alle diese Arbeiten ausgehen, ist, daß ein Pluton, dem die Bildung einer Lagerstätte zu verdanken ist, sich vor anderen Gesteinen gleicher Art dadurch auszeichnet, daß in ihm das gesuchte Element entweder in besonders hohen oder besonders niedrigen Konzentrationen vorliegt. Auf diese Unterschiede könnte sich eine Methode der Prospektion gründen. Es sind besonders die Lagerstätten des Mo, W, Pb, Cu, Zn und Sn, die man in Verbindung mit granitischen Intrusionen sucht. V.L.BARSUKOV (1967) faßte die Ergebnisse russischer Forschungen in dieser Richtung dahingehend zusammen, daß sich granitische Gesteine mit und ohne Vererzungen an diesen Elementen nicht voneinander unterscheiden. Allein die Granite mit Sn-Lagerstätten zeichnen sich in zahlreichen Fällen durch 4-5-fach höhere Gehalte an Sn aus. V.L.TAUSON (1967) führt aus, daß überall in der Welt Gesteine des gleichen genetischen Typs ein bestimmtes Niveau der Konzentration an Spurenelementen einhalten, ob sie nun mit Lagerstätten

verknüpft sind oder nicht. Zwar reichern sich Elemente wie U, Be und Pb in der Reihe Granodiorite - Granite - und Pegmatite/ leukokrate Granite - Aplite an, aber gleichzeitig nehmen ihre Gehalte an Zn, Ni, Co, Cr u.a. ab. Das stimmt überein mit den Angaben in Abschnitt 2.2.6.

Wenn sich aber doch ein granitisches Gestein, mit dem Lagerstätten genetisch zusammenhängen, durch außergewöhnliche Konzentrationen an Spurenelementen auszeichnet, so muß sich diese Besonderheit zu allererst in den mafischen Mineralen, also im Biotit, ausprägen. Deshalb wurde gerade dieses Mineral zu Prospektionszwecken herangezogen: G.W. PUTMAN und C.W.BURNHAM (1963) fanden hohe Cu-Gehalte in Biotiten der Granite, in deren Nachbarschaft Cu-Vererzungen bekannt sind. W.T.PARRY und M.P.NACKOWSKI (1963) konnten Biotite aus Intrusionen in Utah und Nevada, die mit Cu-, Pb- und Zn-Lagerstätten verknüpft sind, von solchen ohne Lagerstätten unterscheiden: Die Cu-Konzentrationen lagen über 50 ppm, wenn Cu-Vererzung vorlag (wahrscheinlich Chalkopyriteinschlüsse im Biotit). Dagegen sind die Biotite, die arm an Pb und Zn sind, dort zu finden, wo es Lagerstätten dieser Elemente gibt. Zn-Gehalte unter 300 ppm im Biotit wiesen auf Vererzungen hin.

In der vorliegenden Arbeit sind keine Biotite aus Graniten, mit denen nutzbare Lagerstätten von Pb, Zn oder Sn verbunden sind, untersucht worden. Wohl aber sind aus einigen Graniten Vererzungen bzw. mit ihnen verbundene

vererzte Gänge bekannt: Der Granit des Rudolfsteins (Probe 46), der die Intrusionsreihe des Fichtelgebirges abschließt, ist in der Literatur als "Zinngranit" bekannt. Der Zinnerzbergbau ist in dieser Gegend längst eingestellt. Im Granit, auf Klüften und in Greisen finden sich Zinnstein, Pyrit, Arsenkies, Wolframit, Zinnwaldit, Topas, Beryll, Turmalin, Flußspat, Zinkblende, Kupfersulfide und Uranminerale (H.STRUNZ, 1960). Der Biotit fällt durch seinen hohen Sn-Gehalt (100 ppm), erhöhten Zn-Gehalt (880 ppm) und sehr niedrige Werte an Ni, Co, Cr, V auf, während Cl keine Besonderheit zeigt. Ein anderer Fichtelgebirgsgranit, dessen Biotit hohe Sn-Konzentrationen (119 ppm) zeigt, ist der des Waldsteinzuges (Probe 5). Von ihm sind Sn-Vererzungen nicht bekannt, wohl aber Minerale, die auf starke pneumatolytische Aktivität schließen lassen. Aus dem Granit vom Epprechtstein (Probe 241) wird vereinzeltes Vorkommen von Zinnstein, U-, W-, Fe-, As-, Cu- und Pb-Erzen beschrieben (H.STRUNZ, 1960). Der Biotit dagegen zeigt keine Besonderheiten, auch nicht im Sn-Gehalt. Der vierte Biotit (Probe 257) mit auffälligen Sn-Gehalten ist auch ungewöhnlich reich an Zn und Cl. Er stammt aus dem stark autometamorph veränderten Zweiglimmergranit von Stubenberg/Steiermark. Zumindest die Sn-Anreicherung ist örtlich begrenzt, denn an anderer Stelle des gleichen Granites (Probe 252) ist der Sn-Gehalt mit 24 ppm wieder normal.

Ungewöhnlich hohe Zn-Gehalte sind im Biotit der folgenden Granite zu finden: Der Falkenberger Granit (Probe 17)

bildet das Zentrum eines großen Granitmassives, welches nach Süden zwei Ausläufer entsendet. Der westliche ist der Leuchtenberger Granit (Probe 125), der bis in die Höhe des Kaolinbeckens von Hirschau-Schnaittenbach reicht. Der östliche Ausläufer taucht im Süden mit dem Flossenbürger Granit (Proben 127, 201, 203, 204, 205, 206) unter die Gneisdecke ab. In seiner Verlängerung nach Süden liegen die Pegmatite von Pleystein und Hagendorf. Alle Biotite aus diesem Granitmassiv mit Ausnahme der Probe 201 besitzen Zn-Gehalte von 1000 ppm und mehr. In enger Nachbarschaft und in genetischer Beziehung zu dem Granitmassiv von Falkenberg-Leuchtenberg-Flossenbürg stehen die Pegmatite dieser Region und die Flußspatgänge des Nabburg-Wölsendorfer Revieres. Nicht nur in dem Pegmatit von Hagendorf, sondern auch in den kleineren Pegmatiten, z.B. dem von Klobenreuth und dem von Püllersreuth finden sich Vererzungen von Zinkblende zusammen mit Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Eisen- und Molybdänglanz sowie Uranmineralen. Die Flußspatgänge führen neben diesen Erzen auch noch reichlich Bleiglanz (E.PREUSS und H.ZIEHR, 1965). In den Biotiten des erzbringenden Granites ist das Zn ganz im Gegensatz zu den Feststellungen von W.T.PARRY und M.P.NACKOWSKI (1963) in besonders reichem Maße eingebaut. Dagegen fallen diese Biotite durch besondere Armut an Ni, Co, Cr, V und z.T. Sn auf. Dieses Bild ist allerdings nicht ganz einheitlich. Auch das Gegenteil ist vereinzelt verwirklicht: Der Biotit 204 ist ganz ungewöhnlich reich an Ni (137 ppm) und Co

(63 ppm). Die Gehalte an Cl sind in diesen Biotiten normal. Zu diesen Graniten muß auch der Granit von Oberviechtach (Proben 27, 124) gestellt werden, dessen Biotit ebenfalls Zn-reich ist. Ebenso wie diese gehören der Granit vom Dreisesselberg (Probe 147), der von Metten (Probe 44) und der von Saldenburg (Proben 149, 151) zu den jüngsten und pneumatolytisch am stärksten beeinflußten Graniten der böhmischen Masse. Mit Ausnahme des Saldenburger Granites enthalten sie erhebliche Mengen Muskovit. Ihre Biotite zeichnen sich - wieder mit Ausnahme des Saldenburger Granites - durch die gleichen außergewöhnlichen Zn-Gehalte aus, wie die des Falkenberger und Flossenbürger Massivs. Derartig starke Vererzungen wie sie im Gefolge dieser Granite auftreten, fehlen allerdings. Auch bei den Graniten des österreichischen Moldanubikums fehlen Vererzungen. Ihre Biotite fallen nicht durch außergewöhnliche hohe oder niedrige Konzentrationen an Spurenelementen auf. Das gleiche gilt für die Granite aus dem Schwarzwald. Nach R.METZ und G.REIN (1958) kommt keiner der südschwarzwälder Granite als Erzbringer für die fluor-barytischen Erzgänge in Frage. Die Granite von Hauenstein (Probe 228) und Neukirch (Probe 237) sind die einzigen, die Biotite mit außergewöhnlich hohen Zn-Gehalten führen. Die Biotite sind stark autometamorph umgewandelt. Die Massive sind nur klein, Vererzungen kommen in ihnen nicht vor. Über den Granit von Texas (Probe 210), dessen Biotit ebenfalls Zn-reich ist, fehlen An-

gaben über etwa mit ihm verbundene Vererzungen. Eine Erklärung für diesen hohen Zn-Gehalt könnte darin liegen, daß die amerikanischen Granite im Mittel höhere Zn-Gehalte führen, als die europäischen (K.H.WEDEPOHL, 1953). Mit der Möglichkeit regionaler Unterschiede muß also gerechnet werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Die hier untersuchten Granite, mit denen Zn- bzw. Sn-Vererzungen zusammenhängen, sind Zweiglimmer-Granite. Sie waren reich an leichtflüchtigen Bestandteilen, wie das reichliche Auftreten von Flußspat, Topas und Turmalin bezeugt. Die Biotite aus diesen Graniten weisen hohe Gehalte an Zn bzw. Sn auf. Ihr Cl-Gehalt zeigt keine mit diesen Elementen parallel gehende Entwicklung, dürfte also für die Vererzung keine besondere Rolle spielen. Auf eine solche Vererzung kann aber aus hohen Sn- bzw. Zn-Gehalten nicht mit Sicherheit geschlossen werden, wie die Beispiele aus Graniten zeigen, von denen keine Vererzung bekannt ist.

Bei der Diskussion der Vererzungen war immer von normalen und anormalen Konzentrationen die Rede. Wie ist aber zu entscheiden, ob die Konzentration z eines Elementes im Biotit normal ist oder nicht? Warum ist z.B. die V-Konzentration im Biotit der Probe 232, die mit 999 ppm mehr als doppelt so hoch wie der Durchschnittswert für V in den Biotiten der Granite liegt, als normale Konzentration anzusehen? Im Abschnitt 2.2.7 wurde dargelegt, daß die

Absolutgehalte an einem Element in verschiedenen Biotiten nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können. Denn diese Konzentrationen sind nicht unabhängig vom Anteil, den der Biotit im Gestein einnimmt. Es ist vielmehr so, daß die Konzentration z eines Elementes im Biotit und der Biotitgehalt y in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, das durch den Ausdruck

$$z \cdot y^{-1/b + 1} = \text{const.}$$

gegeben wird. In den Fig.10-11 ist nicht dieses Verhältnis dargestellt, sondern die im Biotit gebundene Gesamtmenge eines Elementes in Abhängigkeit von der Biotitführung der Gneise und Granite. Diese Darstellungsweise erlaubt eine sichere Unterscheidung zwischen normalen und anormalen Elementkonzentrationen im Biotit bzw. im Granit. Wie aus Fig.10-11 zu sehen ist, sind die auf das Gesamtgestein umgerechneten Konzentrationen an Zn z.B. der Proben 204, 205, 206 niedriger als die Mittelwerte. In Anbetracht aber der geringen Biotitmenge, an die sie gebunden sind, müssen sie trotzdem als anormal hoch angesehen werden. Wenn man die zwar nicht vollkommen, aber doch in hohem Maße zutreffende Voraussetzung macht, daß die Elemente Ni, Co, Cr, V, Sn, Zn und Cl fast ausschließlich an den Biotit gebunden sind, so sind auf der x-Achse der Fig.10-11 die Elementkonzentrationen des Gesamtgesteines aufgetragen. Das wird auch durch die als Kreuze mit eingetragenen Analysenwerte für

Gesamtgesteine von P.KOLBE und S.R.TAYLOR (1966) sowie J.C.HUNZIKER (1966) belegt. Bei Gültigkeit dieser Annahme ist es dann nicht mehr nötig, zu Prospektionszwecken die sehr mühselige Arbeit der Abtrennung der Biotite aus den Graniten vorzunehmen. Zur Unterscheidung ungewöhnlich hoher und ungewöhnlich niedriger Spurenelementkonzentrationen von gewöhnlichen genügen dann eine spektralanalytische Untersuchung des Gesamtgesteines und die Bestimmung des Biotitgehaltes dieses Gesteines.

2.2.9. Cl im Biotit und in Lösungseinschlüssen

H_2O und Cl gehören zu den flüchtigen Bestandteilen eines Magmas. Sie sind in der Schmelze gelöst und bilden keine eigene Phase. Erst wenn das Magma an diesen Bestandteilen übersättigt ist, siedet es, und Blasen der leichtflüchtigen Bestandteile entstehen. Dieses Sieden tritt bei granitischen Schmelzen nach Druckentlastung ein, also dann, wenn eine Intrusion erfolgt ist, das Magma sich abkühlt und die Minerale auszukristallisieren beginnen. (retrogrades Sieden). Die entstehenden Blasen können sich an im Wachstum begriffene Kristalle anlagern und von der Substanz des Kristalls umschlossen werden. Die von dem Kristall eingeschlossene Lösung gibt nur dann die Zusammensetzung der über dem Magma stehenden leichtflüchtigen Phase wieder, wenn sich der Einschluß nicht im Laufe der Zeit verändert hat oder epigenetisch zugeführt worden ist. Die Lösung darf nicht mit dem Wirtskristall reagiert haben oder ihren Inhalt durch Diffusion oder Aufbrechen der Kaverne geändert haben. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, muß ihre Zusammensetzung dem jeweiligen Grad der Übersättigung an leichtflüchtigen Bestandteilen entsprechen und die fortschreitende Auskristallisation und Erstarrung des Magmas widerspiegeln. Diese Phase aus leichtflüchtigen Bestandteilen steht sowohl mit der Schmelze im Gleichgewicht als auch mit den sich ausscheidenden Kristallen.

Aus dem im Gitter des Biotits eingebauten Cl $(Cl)_B$ und dem Cl-Gehalt $(Cl)_f$ seiner Flüssigkeitseinschlüsse

kann also der Verteilungskoeffizient k des Cl zwischen Biotit und der über dem Magma stehenden leichtflüchtigen Phase berechnet werden (siehe Tab. 12):

$$k = (Cl)_B/(Cl)_f$$

Für die vorliegende Arbeit wurden die Biotite aus den Graniten von Malsburg (Probe Nr. 239), Schluchsee (Probe Nr. 235), Albtal (Probe Nr. 226), Andlau (Probe Nr. 240) und Weinsberg (Proben Nr. 60 und 61) analysiert, deren Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse schon von R.GOGUEL (1963) untersucht worden waren. Bei den Proben Nr. 239 und 240 handelt es sich um sein Originalmaterial. Die Einschlüsse im Weinsberger Granit (60, 61) entsprechen nach GOGUEL nicht mehr der ursprünglichen Lösung. Sie werden deshalb im Folgenden nicht mit berücksichtigt. Ein Hinweis darauf, daß die anderen vier Proben noch die ursprünglichen Lösungen enthalten, ist darin zu sehen, daß ihr Cl-Gehalt von 3 % in den Biotiten über 11 % in den Feldspäten auf 18 % (Mittelwerte) in den Quarzen (Mittelwerte), also regelmäßig zunimmt. Auch diese Konzentrationsänderung ist nach der Ausscheidungsfolge der Minerale zu erwarten.

Die Tabelle 12 führt die Cl-Gehalte der Biotite und ihrer Einschlußlösungen auf und gibt die Verteilungskoeffizienten k des Cl zwischen Biotit und Lösung wieder. Tabelle 12 zeigt, daß k nicht sehr schwankt, wenn auch eine Bestätigung durch mehr Analysen noch aussteht. Es ist daher möglich, mit Hilfe von k bei bekanntem Cl-Gehalt

des Biotites $(Cl)_B$, den Cl-Gehalt der fluiden Phase $(Cl)_f$ nach der Formel

$$(Cl)_f = (Cl)_B/k$$

zu bestimmen.

Tabelle 12: Cl-Gehalte der Einschlußlösungen im Biotit und der Biotite, sowie Verteilungskoeffizienten k des Cl zwischen Biotit und Lösung

Granit	Proben Nr.	% Cl im Biotit	% Cl in Lösung	k
Albtal	226	0,43	5,2	0,083
Schluchsee	235	0,25	2,96	0,084
Malsburg	239	0,25	2,8	0,089
Andlau	240	0,23	3,95	0,058
Mittelwert		0,29	3,72	0,079

Bei Kenntnis des Wassergehaltes der Biotite (der hier nicht bestimmt wurde) ist es möglich, zu berechnen, ob verglichen mit der Gasphase das H_2O oder das Cl bevorzugt in das Gitter des Biotites eingebaut wird. Geht man von einem mittleren H_2O-Gehalt $(H_2O)_B$ der Biotite von 3,2 % (Mittelwert von 12 Biotiten aus granitischen Gesteinen, J.H.Y.RIMŠAITE, 1964) und den Mittelwerten der Tab. 12 aus, so findet man

$$c = \frac{(Cl)_B : (H_2O)_B}{(Cl)_f : (H_2O)_f} = \frac{0,29 : 3,2}{3,7 : 97,3} \approx 3$$

Falls das Verhältnis Cl : H_2O in der Schmelze ähnlich ist wie in der Gasphase, bedeutet dies, daß das Cl bevorzugt vor dem OH in das Biotitgitter aufgenommen wird.

Geometrische Gründe stehen dem nicht entgegen; das Cl^--Ion könnte trotz seiner Größe (1,81 Å) in der Struktur untergebracht werden. Aus kristallchemischer Sicht ist aber eine Bevorzugung des Cl^- vor dem OH^- nicht zu erwarten: Wenn man die "Brucit-Schicht" des Gitters als komplexes Kation betrachtet, so stellen die Schichten der SiO_4-Tetraeder die zugehörigen Anionen dar. Letztere sind negativ geladen und wirken deshalb abstoßend auf weitere Anionen wie Cl^-, F^- und OH^-. Das OH^--Ion ist aber ein Dipol, welcher seinen Wasserstoff der Tetraederschicht zuwendet und deshalb leichter als die Halogene in das Gitter eingebaut wird, obwohl beide die gleiche Ladung besitzen.

Wenn nun angenommen werden kann, daß das Cl nicht bevorzugt in das Biotitgitter eingebaut werden kann, so bedeutet das, daß das Cl : H_2O-Verhältnis in der Schmelze mindestens 3 x höher als das der Gasphase gewesen sein muß (nur dann wird c = 1). Dies ist aber nur möglich, wenn das H_2O aus dem Magma bevorzugt abdestilliert und sich das Cl somit in der Schmelze anreichert. Ein guter Hinweis darauf, daß dies tatsächlich geschieht, ist die Zunahme des Cl-Gehaltes von 3 % in den Einschlüssen der früh ausgeschiedenen Biotite über 11 % in den Feldspäten auf 18 % in den zuletzt kristallisierten Quarzen. Dieses unterschiedliche Verhalten von OH und Cl ist auch verständlich: Cl ist fast doppelt so schwer wie OH und hat außerdem einen um 25 % größeren Radius. Das OH-Ion wird als wesentlich schneller aus der Schmelze in eine

Blase diffundieren können als das Cl-Ion.

Unter der Annahme von c = 1 und 3 kb H_2O-Druck (entsprechend ca. 10 km Tiefe) kann eine Untergrenze für den Cl-Gehalt der Schmelze während der Kristallisation des Biotits berechnet werden: Im Magma können sich 6 % H_2O (leichtflüchtige Bestandteile) lösen; der Anteil des Cl am Gelösten ist mindestens 3 x höher als in der Gasphase, also 9 % des H_2O. Mithin enthält das Magma 0,54 % Cl. Diese Konzentration liegt noch gut innerhalb des Bereiches, den H.v.PLATEN (1965) mit seinen Versuchen als Stabilitätsbereich von Biotit ermittelte: Bei 2000 bar H_2O-Druck konnte Biotit nur auskristallisieren, wenn die Cl-Konzentration im Magma unter 0,8 % lag.

3. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz- und der optischen Emissionsspektralanalyse wurden in 91 vom Gestein separierten Biotiten (53 aus Graniten, 35 aus hochmetamorphen Gneisen, 3 aus Redwitziten) die Gehalte an Fe (als Fe_2O_3), MnO, Zn, Cl, Sn, Ni, Co, Cr, Cu, V, Mo und Pb bestimmt.

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich in 10 Punkten zusammenfassen:

1. Biotite aus Graniten und aus Gneisen unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung: Besonders hervorzuheben ist, daß Biotite aus Gneisen sehr viel reicher an Ni, Co, Cr und V sind als die aus Graniten. Sie enthalten aber weniger Fe, Mn und Zn.
   Die Unterscheidung von Biotiten mit Hilfe dieser Kriterien ist wegen der Überlappung der Variationsbereiche aber nicht sicher.
2. Die chemische Zusammensetzung der Biotite aus Graniten hängt stark vom Grad ihrer sekundären Umwandlung in Chlorit und Muskovit ab: Je weiter diese Umwandlung fortschreitet, desto reicher an Fe, Mn, Zn, Cl und Sn werden die verbleibenden Biotite. Gleichzeitig nehmen Ni, Co, Cr, Cu und V ab.
3. In den Biotiten aus Graniten und aus Gneisen zeigen Ni, Co, Cr und V starke positive Korrelation untereinander, sind aber negativ mit dem Fe korreliert. Zn ist positiv mit dem Fe korreliert. Das entspricht dem allgemeinen kristallchemischen Verhalten dieser Elemente.
4. Aus den Spurenelementen der Biotite lassen sich keine

Rückschlüsse auf den stofflichen Ursprung der Magmen ziehen; die Spurenelementkonzentration im Biotit ist in erster Linie eine Funktion der Entstehungsbedingungen (Druck und Temperatur) eines granitischen Magmas.

5. Bei der anatektischen Granitbildung wird der Gehalt an Ni, Co, Cr, V, Zn und Sn der präexistenten Biotite des hochmetamorphen Gesteines fraktioniert: Zn und Sn gehen zusammen mit Fe bevorzugt in die entstehende granitische Schmelze, während Ni, Co, Cr und V zusammen mit dem Mg bevorzugt im Restit verbleiben.
6. Der Gehalt an Spurenelementen in einem Biotit hängt vom Biotitgehalt des Gesteines ab: Ni, Co, Cr und V wachsen mit zunehmendem Biotitanteil, bei Fe, Zn und Sn herrscht der umgekehrte Trend vor.
7. Aus dieser Abhängigkeit läßt sich abschätzen, welche Spurenelementkonzentration ein Biotit hat, wenn man den Modalbestand des Gesteins kennt. Da die Biotite die wesentlichsten Träger der genannten Spurenelemente eines Granites oder Gneises sind, läßt sich so auch die Elementkonzentration in einem solchen Gestein annähernd berechnen.

   Damit ist eine Möglichkeit gegeben, zwischen normalen und anormalen Konzentrationen zu unterscheiden.
8. Diese Unterscheidungsmöglichkeit ist die Voraussetzung für die geochemische Prospektion.

9. Einige Granite, deren Biotite untersucht wurden, stehen mit Sn- bzw. Zn-Vererzungen in genetischem Zusammenhang. Es sind Zweiglimmer-Granite, deren Biotite sich durch anormal hohe Gehalte an Sn bzw. Zn auszeichnen. Ihr Cl-Gehalt weist keinen Zusammenhang mit diesen hohen Werten auf.

10. Aus dem Chlorgehalt der Lösungseinschlüsse in Biotiten $(Cl)_f$ und aus dem in ihrem Gitter gebundenen Cl $(Cl)_B$ ergibt sich der Verteilungskoeffizient k des Cl zwischen Biotit und Gasphase

$$k = (Cl)_B/(Cl)_f = 0{,}079.$$

Literaturverzeichnis

AHRENS,L.H.: The use of ionization potentials. I. Ionic radii of the elements. Geochim.et Cosmochim.Acta 3, 1-29 (1953).

AHRENS,L.H., S.R.TAYLOR: Spectrochemical analysis. London und Paris: Pergamon Press 1961.

BARSUKOV,V.L.: Metallogenic specialization of granitoid intrusions. In: VINOGRADOV,A.P. (Editor): Chemistry of the Earth's crust, vol.II, Jerusalem 1967.

BARSUKOV,V.L., N.A.DURASOVA: Metal content and metallogenetic specialization of intrusive rocks in the regions of sulfide-cassiterite deposits (Miao Chang and Sikhote-Alin'). Geochemistry International 3, 1, 97-107 (1966).

BEHNE,W.: Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. Geochim.et Cosmochim.Acta 3, 186-214 (1953).

BORCHERT,H. und J.DYBEK: Zur Geochemie des Zinns. Chemie der Erde 20, 137-154 (1959/60).

CARR,M.H. und K.K.TUREKIAN: The geochemistry of Cobalt. Geochim.et Cosmochim.Acta 23, 9-60 (1961).

CARR,M.H. und K.K.TUREKIAN: Chromium in Granitic Rocks. Geochim.et Cosmochim.Acta 26, 411-415 (1962).

DEER,W.A.: The composition and paragenesis of the biotites of the Carsphairn igneous complex. Min.Mag. 24, 495-502 (1937).

DEER,W.A., R.A.HOWIE, J.ZUSSMAN: Rock-forming minerals, vol.3, Sheet silicates. Longmans, 1961.

ENGEL,A.E.J. und C.ENGEL:
Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, Northwest Adirondack Mountains, New York. Part.II: Mineralogy. Bull.Geol.Soc.Amer. 71, 1-58 (1960)

EUGSTER,H.P. und D.R.WONES: Phase relations of hydrous silicates with intermediate Mg/Fe ratios.. Annual report of the Director of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 193-194 (1957-1958).

FABICH,K. und W.PRODINGER: Bericht über Arbeiten des chemischen Laboratoriums im Jahre 1961. Verh.Geol. Bundesanstalt Wien, Heft 3 (Schlußheft) (1962), A92-A96.

FAUL,H. und G.DAVIS: Mineral separation with asymmetric vibrators. Am.Mineralogist 44, 1076-1082 (1959).

FISCHER,G.: Über die modale Zusammensetzung der Eruptiva im ostbayerischen Kristallin. Geologica Bavarica 55, 7-33 (1965).

FISCHER,G.: Ein Beitrag zur stofflichen Verteilungsanalyse. N.Jb.Miner., Mh. 9-12, 269-283 (1964).

FUCHS,G.: Zur Altersgliederung des Moldanubikums Österreichs. Verh.Geol.Bundesanstalt Wien, 96-117 (1962).

GOGUEL,R.: Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. Geochim.et Cosmochim.Acta 27, 2, 155-181 (1963).

GROHMANN,H.: Beitrag zur Geochemie österreichischer Granitoide. Tscherm.Mineral.Petr.Mitt. 10, 1-4, 436-474 (1965).

GUNDLACH,H., F.KARL, G.MÜLLER: Vergleichende geochemische Untersuchungen an ost- und südalpinen Graniten, Granodioriten und Tonaliten. Contr.Mineral. and Petrol. 16, 285-299 (1967).

HASELOFF,O.W. und H.J.HOFFMANN: Kleines Lehrbuch der Statistik. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1965.

HEINRICH,E.W.: Studies in the mica group: the biotite-phlogopite series. Am.Jour.Sci. 244, 836-844 (1946).

HELLWEGE,H.: Zur Verteilung von Sn als Spurenelement in Mineralien. Hamb.Beitr.Angew.Mineral.u.Kristallphysik 1, 73-136 (1956).

HERGET,G.: Der Wörth-Falkensteiner Gneiszug und seine nähere Umgebung. N.Jb.Miner.Abh. 100, 3, 270-281 (1963).

HOENES,D., K.-R.MEHNERT, H.SCHNEIDERHÖHN: Führer zu petrographisch-geologischen Exkursionen im Schwarzwald und Kaiserstuhl. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1949.

HORNINGER,G.: Der Schärdinger Granit. Tscherm.Mineral.Petr. Mitt. 47, 26-79 (1936)

HUNZIKER,J.C.: Zur Geologie und Geochemie des Gebietes zwischen Valle Antigorio (Provincia di Novara) und Valle di Campo (Kt.Tessin). Schweiz.Miner.u.petr.Mitt. 46, 473-552 (1966).

KÖHLER,A. und A.MARCHET: Die moldanubischen Gesteine des Waldviertels und seiner Randgebiete. Fortschr.Min. 25, 253-366 (1941).

KOLBE,P. und S.R.TAYLOR: Geochemical investigation of the granitic rocks of the Snowy Mt.Area. J.Geol.Soc. Australia 12-13 (1965/66).

KOLBE,P. und S.R.TAYLOR: Major and trace element relationships in granodiorites and granites from Australia and South Africa. Contr.Mineral.Petrol. 12, 202-222 (1966).

KRAUS,G.: Gefüge, Kristallgrößen und Genese des Kristallgranits I im Vorderen Bayerischen Wald. N.Jb.Miner. Abh. 97, 3, 357-434 (1962).

KRAUSKOPF,K.B.: Source rocks for metal bearing fluids. In: BARNES,H.L.: Geochemistry of hydrothermal deposits. Holt, Rinehart & Winston, Inc. New York 1967, p.1-28.

KURAT,G.: Der Weinsberger Granit im südlichen österreichischen Moldanubikum. Tscherm.Mineral.Petr.Mitt. 9, 202-227 (1965).

KURODA,P.K. und E.B SANDELL: Geochemistry of Molybdenum. Geochim.et Cosmochim.Acta 6, 35-63 (1954).

LARSEN,E.S. in: BIRCH,F., J.F.SCHAIRER, H.C.SPICER: Handbook of physical constants. Geologic Society of America, special papers, No.36, 1942.

MAROUSCHEK,E.F.: Beitrag zur Kenntnis des Granits von Mauthausen in Oberösterreich. Tscherm.Mineral.Petr.Mitt. 43, 375-405 (1933).

METZ,R.: Der Granit von St.Blasien im Südschwarzwald und seine Randzonen. Jber.u.Mitt.oberrh.geol.Ver., N.F. 46, 69-96 (1964).

METZ,R. und G.REIN: Erläuterungen zur geologisch-petrographischen Übersichtskarte des Südschwarzwaldes 1 : 50 000. Moritz Schauenburg Verlag, Lahr 1958.

MÜLLER,G.: Die autometamorphe retrograde Umwandlung von Biotiten in Chlorite und Muskowite in sauren Tiefengesteinen. Contr.Mineral. and Petrol. 13, 295-365 (1966).

NEUMANN,H.: Notes on the mineralogy and geochemistry of Zinc. Min.Mag. 28, 575-581 (1949).

NEWHOUSE,W.H.: Opaque oxides and sulphides in common igneous rocks. Bull.Geol.Soc.of America 47, 1-52 (1936).

NIEMANN,H.: Chemische Analysen und Dünnschliffausmessungen am Granit vom Wurmberg und Königskopf im Harz. Beitr. Min.Petr. 6, 96-99 (1957/59).

NOCKOLDS,S.R.: The relation between chemical composition and paragenesis in the biotite micas of igneous rocks. Am.J.Sci. 245, 401-420 (1947).

PARRY,W.T. und M.P.NACKOWSKI: Copper, Lead and Zinc in biotites from basin and range quartz monzonites. Econ. Geol. 58, 1126-1144 (1963).

PETROW,W.P. et al.: Einige Besonderheiten in der Verteilung von Beimengungselementen in Biotiten der Gneise des Ladoga-Gebietes. Westn.leningr.Uniw., 1965, 24, 5-14; zit.aus Zentralbl.f.Miner., Teil II, Heft 5/6, S.702 (1967).

PLATEN,H.v.: Kristallisation granitischer Schmelzen. Beitr. Miner.u.Petr. 11, 334-381 (1965).

PREUSS,E. und H.ZIEHR: Zur Verbreitung des Quecksilbers in ostbayerischen Flußspatlagerstätten. Geologische Rundschau 55, 400-414 (1965).

PUTMAN,G.W. und C.W.BURNHAM: Trace elements in igneous rocks. Northwestern and Central Arizona. Geochim.et Cosmochim. Acta 27, 53-106 (1963).

RABINOVICH,A.V., A.N.MURAVERA, M.V.ZHDANOVA: Molybdenum content of certain rocks and minerals in the intrusives of Eastern Transbaikal. Geochemistry 2, 155-162 (1958).

RAMDOHR,P.: Die Erzmineralien in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen. Abh.Preuß.Akad.Wiss., Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Nr.2, 1940.

RICHTER,W.: Petrologische Untersuchungen am Mauthausener Granit im österreichischen Moldanubikum. Tscherm. Mineral.Petr.Mitt. 10, 3, 265-296 (1965).

RIMŠAITE,J.H.Y.: Studies of rock-formung micas. Geol. Survey of Canada Bull. 149 (1964).

SAIDEL,A.N., W.K.PROKOFJEW, S.M.RAISKI: Spektraltabellen. Berlin: VEB Verlag Technik 1955.

SCHARBERT,S.: Mineralbestand und Genesis des Eisgarner Granits im niederösterreichischen Waldviertel. Tscherm.Mineral.Petr.Mitt. 11, 388-412 (1966).

SCHROLL,E.: Zur Geochemie der seltenen Elemente in granitoiden Gesteinen. Tscherm.Mineral.Petr.Mitt., 3.F., XI, H.3-4, 317-347 (1966).

SEN,N., S.R.NOCKOLDS und R.ALLEN: Trace elements in minerals from rocks of the S.Californian batholith. Geochim. et Cosmochim.Acta 16, 58 (1959).

SERYKH,V.I.: Geochemistry of Nickel in granitoids. Geochemistry 1964, 880-88.

STETTNER,G.: Über die geologische Entwicklung des Fichtelgebirges. Der Aufschluß, Jahrgang 11, Nr.5/6, 97-110 (1960).

STRUNZ,H.: Mineralien und Lagerstätten in Ostbayern. Gustav Bosse Verlag, Regensburg 1953.

STRUNZ,H.: Oberpfälzische Granite und ihre Zusammensetzung. Acta Albertina Ratisbonensia 21, 63 (1953/55).

STRUNZ,H.: Die Kluft- und Drusenmineralien der Fichtelgebirgsgranite. Der Aufschluß, 11, 9, 233-252 (1960).

TAUSON,L.V.: Geochemistry of rare elements in igeneous rocks and metallogenic specialization of magmas. In: VINOGRADOV,A.P.: Chemistry of the Earth's crust, vol.II, Jerusalem 1967.

TAYLOR,S.R.: Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochim.et Cosmochim.Acta 28, 1273-1285 (1964).

THIELE,O.: Neue geologische Ergebnisse aus dem Sauwald (O.-Ö.). Verh.Geol.Bundesanstalt Wien, 117-129 (1962).

TOBSCHALL,H.J.: Ein Beitrag zur Migmatitgenese auf Grund chemischer Analysen von Glimmerschiefern, Gneisen und Migmatiten der Mittleren Cévennen (Dép.Ardèche). Diplomarbeit, Göttingen 1966.

TRÖLL,G.: Das Intrusivgebiet von Fürstenstein. Geologica Bavarica 52, 140 (1964).

TUREKIAN,K.K. und K.H.WEDEPOHL: Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Bull.Geol. Soc.Am. 72, 175-192 (1961).

VINOGRADOV,A.P.: Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the Earth's crust. Geokhimiya, 1962 (7), 641-644.

WAGER,L.R. und R.L.MITCHELL: The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma - a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Geochim.et Cosmochim.Acta 1, 129-208 (1951).

WEDEPOHL,K.H.: Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. Geochim.et Cosmochim.Acta 3, 93 (1953).

WEDEPOHL,K.H.: Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. Geochim.et Cosmochim.Acta 10, 69-148 (1961).

WEDEPOHL,K.H.: Geochemie. Sammlung Göschen, Band 1224/1224a, 1224b, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1967a.

WEDEPOHL,K.H.: Geochemie. In: BRINKMANN,R.: Lehrbuch der allgemeinen Geologie, Band III, Ferdinand Enke, Stuttgart 1967b.

WEDEPOHL,K.H.: Chemical fractionation in the sedimentary environment. In: AHRENS,L.H.: Origin and distribution of the elements. Pergamon Press, 1968.

WINKLER,H.G.F.: Der Prozeß der Anatexis: Seine Bedeutung für die Genese der Migmatite. Tscherm.Mineral.Petr.Mitt. 11, 266-287 (1966).

YOUNG,R.S.: The geochemistry of Cobalt. Geochim. et Cosmochim. Acta 13, 1, 28 (1957).

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.H.Wedepohl möchte ich sehr herzlich für die stets großzügige Unterstützung und Förderung danken, die er mir und meiner Arbeit gewährte.

Außer den Herren Dr. G.Müller, Dr. P.Müller, Prof. H. von Gaertner und Dr. H.Ziehr, die mir Proben zur Verfügung stellten, fühle ich mich besonders gegenüber den Herren Dr. A.G.Herrmann, Dr. C.Savelli und Dr. H.Nielsen zu Dank verpflichtet, da sie mir durch Diskussionen und praktische Ratschläge die Durchführung der Arbeit sehr erleichterten.

Auch der Werkstatt des Institutes unter Herrn Baumbach danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Am 13.1.1940 wurde ich als Sohn des Hauptmannes Udo-Ernst Haack und seiner Ehefrau Christiane, geb. von Oven in München geboren. Nach vier Jahren Volksschule in Mammendorf/Kreis Fürstenfeldbruck/Obb. trat ich im September 1950 in das Humanistische Gymnasium München-Pasing ein, an dem ich im Juni 1959 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1959/60 begann ich an der Universität München das Studium der Geologie, welches ich im Sommersemester 1960 an der Universität Innsbruck fortsetzte. Seit Wintersemester 1960/61 studiere ich an der Universität Göttingen. Hier legte ich am 25.7.62 das Zwischenexamen in Mineralogie ab. Mit einer von Prof.H.G.F.Winkler erhaltenen experimentellen Arbeit über die obere Stabilitätsgrenze von Muskovit in zwei aus Peliten entstandenen Metamorphiten meldete ich mich zur Diplomprüfung für Mineralogen, welche ich am 17. Mai 1965 bestand. Seit Juni 1965 bin ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle am Geochemischen Institut der Universität Göttingen beauftragt.